Série U,
N° d'ordre :
105

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

PAR

Jean SCHREIBER
Ingénieur-Chimiste
Licencié ès Sciences

1re THÈSE. — Etude sur la déshydratation et la décomposition des dithionates.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 Octobre 1933 devant la Commission d'examen

MM. E. CORNEC..... *Président.*
R. ROMANN..... } *Examinateurs.*
A. CHRÉTIEN.... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN
—
1933

Série U,
N° d'ordre :
105

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

PAR

Jean SCHREIBER
Ingénieur-Chimiste
Licencié ès Sciences

1re THÈSE. — Étude sur la déshydratation et la décomposition des dithionates.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Octobre 1933 devant la Commission d'examen

MM. E. CORNEC..... *Président.*
R. ROMANN..... } *Examinateurs*
A. CHRÉTIEN.... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN
—
1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen	E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe.	
Doyen honoraire	E. BATAILLON.	
Professeurs honoraires	E. CHATTON, E. ESCLANGON, M. FRÉCHET, G. FRIEDEL, M. GIGNOUX, L. HACKSPILL, G. RIBAUD, E. TOPSENT, H. VILLAT.	
Professeurs	G. VALIRON	Analyse supérieure.
	P. WEISS	Physique générale.
	H. OLLIVIER	Physique générale.
	L. GAULT	Chimie organique.
	C. HOUARD	Botanique.
	E. TERROINE	Physiologie générale.
	J. DE LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie.
	R. THIRY	Mécanique rationnelle.
	G. CERF	Calcul différentiel et intégral.
	G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie.
	P. FLAMANT	Mathématiques générales.
	E. CORNEC	Chimie générale.
	A. DANJON	Astronomie.
	P. DE BEAUCHAMP.	Zoologie et Anatomie comparée.
	N.	Chimie minérale.
	N.	Biologie générale
	N.	Physique expérimentale.
	L. BOUNOURE	Zoologie.
	G. FOEX	Physique générale.
	H. CHERMEZON	Botanique.
	G. REMPP	Physique du Globe.
	R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie.
	J. LACOSTE	Physique du Globe.
	H. MILLOUX	Mathématiques.
Maîtres de conférences	CH. STAEHLING	Chimie appliquée.
	G. HUGEL	Chimie du Pétrole.
	H. WEISS	Physico-Chimie du Pétrole
	P. SOLEILLET	Physique mathématique.
	R. BONNET	Physique et Chimie biologiques.
	J. JUNG	Géologie du Pétrole.
	A. ROUSSEL	Mathématiques générales.
	A. CHRÉTIEN	Chimie appliquée.
	J. MARESQUELLE.	Botanique.
	H. CARTAN	Mathématiques.
	N.	Minéralogie.
Secrétaire	G. CUVIER	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548010_0017

A Monsieur Eugène CORNEC

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION ET DE LA DÉCOMPOSITION DES DITHIONATES

Par M. Jean SCHREIBER

INTRODUCTION

En 1819 Gay-Lussac et Welter (1) découvrent un nouvel acide oxygéné du soufre, l'acide hyposulfurique qui prendra par la suite le nom d'acide dithionique $S^2O^6H^2$. Ils l'obtiennent par action de l'anhydride sulfureux sur le bioxyde de manganèse en suspension dans l'eau. La réaction conduit à un mélange de dithionate et de sulfate de manganèse. En traitant par de la baryte caustique, le dithionate de baryum, franchement soluble, reste en solution, tandis que le sulfate de baryum précipite. Par évaporation et recristallisation Gay-Lussac et Welter obtiennent le dithionate de baryum pur. Ils font une analyse complète de ce sel et trouvent que les cristaux renferment deux molécules d'eau. Partant de sel de baryum, ils obtiennent une solution d'acide dithionique et par neutralisation les sels correspondants de strontium, calcium, plomb et potassium. Ils remarquent que tous ces dithionates sont solubles. L'action de la chaleur sur les solutions d'acide dithionique ou sur les solutions sulfuriques de dithionates provoque la décomposition avec dégagement de gaz sulfureux. De même, à température élevée, les sels solides sont convertis en sulfates.

Heeren (2), en 1826, met au point la préparation des dithionates de la plupart des métaux usuels (Na, K, NH^4, Ba, Sr, Ca, Pb, Al, Mg, Zn, Cd, Fe, Co, Cu, Ag) détermine leur composition et reconnaît que tous ces corps cristallisent hydratés. Les solutions perdent à l'ébullition du gaz sulfureux ; à basse température au contraire elles sont stables et elles donnent généralement, par concentration, des cristaux gros et bien formés, convenant pour les mesures cristallographiques.

Quelques années plus tard Rammelsberg (3) (4) (5) et Topsöe (6) (7) complètent l'étude de Heeren. Ils s'attachent surtout à déterminer les constantes cristallographiques d'une série de dithionates. Rammelsberg étudie les sels de Li, Ba, Ni et Cu, Topsöe ceux de Na, K, Rb, Li, Ca, Sr, Pb, Mn, Zn. Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Ag).

En 1888 Klüss (8) reprend la question et a le premier l'idée d'étudier la déshydratation de ces composés (Bi, Sn, Th, Cr, NH^4, Gl, Fe, Co, Cu, Hg, Al), à cet effet, il place les dithionates dans un exsiccateur à acide sulfurique et constate que certains de ces sels perdent un nombre entier de molécules d'eau. Exceptionnellement, la décomposition du dithionate ferreux par la chaleur ne conduit pas, comme pour les autres métaux au sulfate anhydre, mais au sulfate monohydraté.

En 1923, Constance de Baat (9) étudie la décomposition pyrogénée des dithionates de Na, K, NH^4, Mg, Ca, Sr, Ba et Cu. Elle opère à température constante et réussit à caractériser quelques dithionates anhydres et un seul hydrate nouveau, le dithionate de magnésium dihydraté. Le temps de chauffe, généralement trop court et les températures employées trop hautes, ne lui permettent pas de reconnaître l'existence d'autres hydrates. De plus elle détermine la solubilité des sels simples et fait l'étude de plusieurs systèmes ternaires.

Plus récemment, en 1926, Ishikawa et Kimura (10) étu-

dient d'une manière plus complète la solubilité des dithionates de baryum et de strontium depuis les eutectiques jusqu'à 100° ainsi que la déshydratation du dithionate de baryum dihydraté.

Nous citerons enfin une courte communication de Tammann et Boehme (11) en 1932. Ces auteurs suivent la déshydratation et la décomposition par chauffage de quelques dithionates par analyse thermique. Les départs d'eau ou de gaz sulfureux sont accompagnés d'absorptions de chaleur qui provoquent des arrêts ou même des chutes de la température. Etudiant par cette méthode les sels de Na, K, NH^4, Ba, Mg, Zn, ils ne concluent qu'à l'existence d'un seul composé nouveau, le trihydrate du dithionate de magnésium.

Nous nous sommes proposé de reprendre d'une manière systématique l'étude de la déshydratation et de la décomposition pyrogénée des dithionates en utilisant différentes méthodes qui se contrôlent l'une l'autre. De cette façon nous pensons être dans de bonnes conditions pour identifier d'éventuels composés intermédiaires et pour dégager les analogies qui peuvent exister entre les dithionates de métaux chimiquement voisins.

Notre travail se divise en deux parties.

Dans la première nous donnerons des indications sur les méthodes expérimentales que nous avons employées, puis nous étudierons les dithionates alcalins (sodium, lithium et ammonium), alcalino-terreux (baryum, strontium et calcium) et plomb. Nous terminerons par l'étude du dithionate d'aluminium.

Dans la seconde partie nous examinerons les dithionates des métaux de la série magnésienne : magnésium, cadmium et les six métaux : manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre et zinc, dont les nombres atomiques se suivent.

Les références bibliographiques sont rassemblées à la fin du mémoire.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg sous la direction du professeur Eugène Cornec.

Je tiens à exprimer à ce maître dévoué mon affectueuse reconnaissance pour l'intérêt constant et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches.

Je garderai toujours un excellent souvenir des années passées dans son laboratoire et de l'atmosphère de franche camaraderie qui y règne. Parmi ses collaborateurs qui tous ont été pour moi de bons amis, Selva mérite une mention particulière.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES EMPLOYÉES

I. — Méthode a température constante

En principe la substance est chauffée, à température constante, dans un courant d'air d'humidité constante jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

Une trompe soufflante fournit un courant d'air qui traverse un barboteur à eau placé dans un thermostat refroidi par un courant d'eau et réglé à 15°. L'air saturé de vapeur d'eau parcourt une conduite en verre, puis traverse un gros tube de verre placé dans le four. Il n'y a pas de risque de condensation dans la conduite, car la température du laboratoire ne descend jamais au-dessous de 15°. Le débit est d'environ 30 litres à l'heure.

Le four est constitué par un tube de fer sur lequel est bobinée la résistance chauffante en fil de nichrome ; le tout est calorifugé par de l'amiante. Un régulateur à mercure coupe automatiquement une partie du courant de chauffage. La température désirée, comprise entre 50° et 340°, est constante à $\pm$ 1° pendant de très longues durées.

La substance est étalée en couche assez mince dans une grande nacelle en porcelaine que l'on place dans la région du four où la température est uniforme. Sauf dans les cas de fusion les phénomènes sont peu influencés par la masse de substance mise en œuvre ; on opère généralement sur 2,5 à 3,5 g.

La nacelle sortie du four est mise à refroidir dans un tube fermé par un bouchon rodé, puis pesée. Les pesées sont faites généralement de 24 en 24 heures ; en en faisant trop fréquemment on retarde généralement l'établissement de l'équilibre.

La méthode est précise ; l'erreur sur la perte exprimée en o/o de la substance initiale ne dépasse pas 0,02. Une même limite, atteinte à deux températures différentes, caractérise un composé défini et le fait de l'avoir caractérisé ainsi fournit en même temps les conditions de préparation.

La méthode est lente, il faut souvent des centaines d'heures pour arriver à une véritable constance de poids. Pour cette raison nous avons construit et utilisé une série de fours qui fonctionnaient simultanément à des températures différentes (comprises entre 50° et 340°). Une seule trompe soufflante fournit un courant d'air qui est ensuite divisé et dirigé vers les saturateurs, puis vers les fours. Pour les températures inférieures à 50° nous avons trouvé commode de remplacer les fours par des thermostats à eau, ceux fonctionnant au voisinage de la température ordinaire ou au-dessous étaient refroidis par un courant d'eau.

II. — Seconde méthode a température constante

La méthode précédente permet seulement d'obtenir des composés stables dans les conditions, de température et de pression de vapeur d'eau, employées. Il est souvent intéressant de suivre le phénomène pas à pas, de déterminer fréquemment la perte de poids sans interrompre l'expérience. Les courbes des pertes en fonction du temps permettent parfois de reconnaître l'existence de composés intermédiaires, composés non stables dans les conditions de l'expérience.

Le dispositif employé est une variante de celui indiqué par Marcel Guichard (12).

Le four est constitué par un bloc cylindrique d'aluminium chauffé par un enroulement de fil de nichrome. On a ménagé dans le bloc deux cavités cylindriques à axes verticaux parcourues par le courant d'air d'humidité constante. On place dans l'une un régulateur à mercure et au milieu de l'autre une petite nacelle cylindrique ($d = 2$ cm. ; $h = 1$ cm.) chargée de la substance à étudier (0,5 à 0,8 g.) et suspendue au plateau d'une balance sensible au 1/4 de mg. Un thermomètre est disposé de manière que son réservoir se trouve à côté de la nacelle.

Les pesées subissent une légère correction pour la variation de poussée et les mouvements de l'air chaud. L'erreur sur la perte de poids exprimée en o/o de la substance initiale est de l'ordre de 0,1 o/o.

III. — Méthode a température linéairement croissante en fonction du temps

On travaille encore avec le courant d'air d'humidité constante et l'on utilise le dispositif indiqué pour la méthode précédente en agissant simplement sur le régulateur à mercure. Quand on travaille à température constante, on laisse fixe la tige métallique qui vient en contact intermittent avec le mercure du régulateur. Pour travailler à température croissante en fonction du temps on soulève la tige métallique d'un mouvement uniforme. A cet effet la tige est suspendue à un fil qui s'enroule sur une poulie fixée à l'axe principal d'un réveil ; pour changer la vitesse de chauffe on change la poulie.

Le mercure se déplaçant dans un tube bien cylindrique la variation de température est linéaire en fonction du temps et l'on passe de la courbe pertes-temps à la courbe pertes-températures par un simple changement d'échelle.

Si les équilibres entre les hydrates de sels et la vapeur

d'eau s'établissaient rapidement la méthode à température croissante dans un courant d'air d'humidité constante donnerait toute la série des hydrates d'un même sel, chaque hydrate serait caractérisé par un palier de poids et les résultats seraient indépendants de la vitesse de chauffe.

Les phénomènes de déshydratation étant généralement lents et les retards à la déshydratation ou à la décomposition très importants, les résultats dépendent de la vitesse de chauffe; ils ne sont nets que si cette vitesse n'est pas trop grande.

Pratiquement nous employons de faibles vitesses, 5° ou 15° à l'heure, pour nous rapprocher des conditions d'équilibre. Habituellement les expériences durent plus d'une journée, on les interrompt la nuit et l'on conserve la nacelle dans un pèse-filtre. Le lendemain l'expérience est reprise à la température à laquelle elle avait été arrêtée la veille. Les perturbations résultant de ce fait sont faibles, néanmoins on s'arrange, quand c'est possible, pour interrompre l'expérience au moment où l'on observe un palier de poids.

IV. — Dans quelques cas on a réalisé la déshydratation dans un courant d'air sec ou d'un gaz sec pour rendre la déshydratation plus rapide et essayer de la séparer des phénomènes de décomposition. Accessoirement on a produit la déshydratation dans le vide en présence d'anhydride phosphorique ou d'acide sulfurique et on l'a suivie par des pesées journalières.

Enfin l'analyse thermique de mélanges de sels et d'eau et dans un cas les mesures de solubilités ont été utilisées pour la recherche des hydrates riches en eau, stables vers les basses températures.

V. — Méthodes analytiques employées

La décomposition des dithionates se faisant avec formation de sulfate est facile à déceler. Pour doser le dithionate con-

tenu dans nos produits nous nous sommes servi de deux méthodes.

Dans la première, mise au point par Ashley (13), le dithionate mis en solution est chauffé avec SO^4H^2 concentré ; le gaz SO^2 qui se dégage est entraîné par un courant de CO^2, retenu par une solution d'iode dans IK et dosé en retour par l'hyposulfite.

Dans la seconde, la décomposition se fait par simple action de la chaleur sur le sel solide placé dans un tube en verre « Pyrex » parcouru par un courant de CO^2. Le tout est chauffé vers 400°, température à laquelle la décomposition est toujours rapide et complète. Le gaz sulfureux est recueilli et dosé comme plus haut. Cette seconde méthode est d'un emploi plus commode que la première.

Dithionate de sodium

I. — Nous avons préparé une solution de ce sel par double décomposition entre le dithionate de baryum et le sulfate de sodium ; l'évaporation de la solution, faite au voisinage de la température ordinaire, a fourni des cristaux répondant à la formule $S^2O^6Na^2{,}2H^2O$.

Ce sel a été obtenu par Heeren (2). Constance de Baat (9) a étudié sa décomposition. Elle chauffe ce sel successivement à 130°, 150°, 170°, 195°, 235°, puis au rouge. Les pertes de poids observées sont respectivement 14,85 ; 14,89 ; 15,51 ; 18,34 ; 36,50 et 41,23 o/o. Elle a donc obtenu le dithionate anhydre à 130° et à 150° (perte théorique 14,88 o/o) et le sulfate de sodium anhydre au rouge (perte théorique 41,33).

Tammann et Bœhme (11) en suivant la marche de la température lors du chauffage progressif de $S^2O^6Na^2{,}2H^2O$ observent que la déshydratation se fait vers 110° et le départ du gaz sulfureux vers 267°.

Nous avons étudié la décomposition du dihydrate en le

chauffant progressivement dans un courant d'air saturé d'eau à 15°. La vitesse de chauffe était de 5° à l'heure.

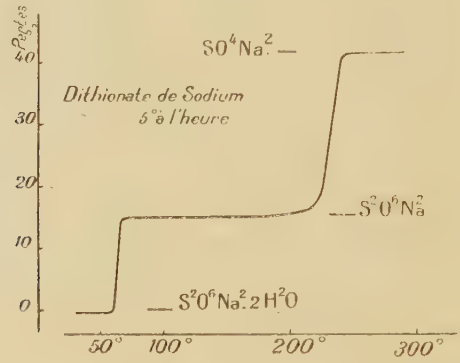


Fig. 1.

La courbe (fig. 1) des pertes de poids en fonction de la température montre trois paliers qui caractérisent les composés :

$$S^2O^6Na^2 2H^2O \qquad S^2O^6Na^2 \qquad SO^4Na^2.$$

La perte entre le deuxième et le troisième palier correspond exactement au départ d'une molécule de SO^2. Le sulfate obtenu à 245° ne subit aucune perte lorsqu'on le chauffe à 400°. La position du premier palier montre que le dithionate dihydraté renfermait un léger excès d'eau 0,4 o/o ; cette eau qui provenait, au moins en partie, des inclusions d'eau-mère, ne partait qu'avec l'eau de cristallisation.

La courbe de la figure 1 ne présente entre les paliers aucune irrégularité qui puisse faire penser à l'existence possible entre $S^2O^6Na^2 2H^2O$ et SO^4Na^2, d'un composé autre que $S^2O^6Na^2$.

II. — *Hexahydrate*. Kraut (14) a obtenu un hexahydrate du dithionate de sodium en faisant la cristallisation à basse température, 5° environ, et en présence de gaz sulfureux. Il

fait d'ailleurs remarquer, quoiqu'il considère la chose comme peu probable, que le sel pourrait être un heptahydrate.

D'autre part, W. C. de Baat (9) a déterminé la solubilité du dithonate de sodium entre 30° et 0°, ses mesures s'alignent bien sur une courbe unique ; elle indique que la phase solide est toujours le dihydrate.

Nous avons essayé néanmoins d'obtenir l'hexahydrate dans le système binaire : eau — dithionate de sodium.

Un mélange pâteux de sel et d'eau constamment malaxé a été refroidi progressivement, la courbe temps-température était régulière, à — 2° on a vu la température remonter à + 8° et baisser ensuite lentement. Ayant ainsi des germes de l'hydrate riche on a recommencé les mêmes opérations en employant un bain réfrigérant moins froid (+ 6°) et en ajoutant des germes de temps en temps ; on a alors observé un bon palier à + 9°1.

On a préparé l'hydrate riche par ensemencement et longue agitation à 0°. Le sel, séparé de son eau-mère, a été pressé sur plaque poreuse froide ; au bout d'un quart d'heure il renfermait 6,54 mol. d'eau, à la fin du premier jour 5,92 mol. et à la fin du second 5,90. Le sel s'effleurissait très lentement, dans les conditions de nos expériences, mais il s'agit bien d'un hexahydrate.

La température de transition entre le $6H^2O$ et le $2H^2O$ est 9°1. La solubilité déterminée par Constance de Baat (9) à 0° se rapporte à un système métastable.

Dithionate de lithium

I. — On est parti de lithine, que l'on a traitée par le gaz carbonique à chaud, le précipité de carbonate a été dissous dans l'acide sulfurique, le sulfate de lithium a été purifié par quatre cristallisations, puis on a fait la double décompo-

sition avec du dithionate de baryum pur. La solution de dithionate de lithium a été évaporée dans le vide vers 30°. Les cristaux obtenus correspondaient à la formule

$$S^2O^6Li^2{}_2H^2O.$$

Cet hydrate a d'abord été signalé par Rammelsberg (4) ; il indique que le sel perd son eau de cristallisation par chauffe au bain-marie, puis, que chauffé plus haut, il laisse un résidu de sulfate.

Nous avons simplement étudié la décomposition à température régulièrement croissante, 5° à l'heure. Le produit

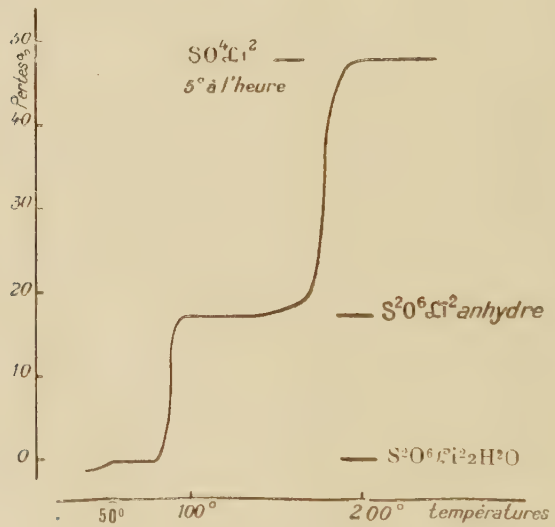


Fig. 2.

initial est un dihydrate contenant un excès d'eau, 1,3 o/o de son poids. Il perd la majeure partie de cet excès d'eau dès le début de la chauffe. De 44° à 70° on observe un palier (fig. 2) correspondant au dihydrate qui renferme encore un excès de

0,1 o/o d'eau. De 70° à 87° le sel se déshydrate d'une manière pratiquement complète, un second palier caractérise le dithionate anhydre. La perte de gaz sulfureux se fait à partir de 122°, à 195° commence un troisième palier qui correspond bien au sulfate de lithium anhydre, car on n'observe aucune variation de poids en chauffant à 350°.

La décomposition de $S^2O^6Li^2 2H^2O$ se fait donc comme celle de $S^2O^6Na^2 2H^2O$ (dans le cas du Na le palier de l'anhydre est nettement plus long). Il n'y a aucun indice de l'intervention de composés autres que ceux signalés par Rammelsberg.

II. — Nous avons recherché s'il n'existait pas un hydrate plus riche en eau que le dihydrate.

En refroidissant un mélange d'eau et de dihydrate dans un mélange réfrigérant à — 5° on a vu la température baisser régulièrement jusqu'au-dessous de 0°, puis remonter brusquement à + 5°5 et baisser ensuite. Il était clair qu'il existait un hydrate riche et que l'on disposait de germes pour ensemencer de nouveaux essais.

D'une série d'analyses thermiques faites avec ensemencement et agitation, soit par refroidissement, soit par réchauffement, il résulte que le point de transition entre le dihydrate et l'hydrate riche est compris entre 26°9 et 27°5.

Pour préparer le nouvel hydrate on a agité mécaniquement, à 0°, de l'eau avec un excès de dihydrate, on a ensemencé, puis continué l'agitation pendant 24 heures. Les cristaux séparés de l'eau-mère ont été séchés pendant une heure entre plaques poreuses à la température de + 2°, ils renfermaient 4,01 molécules d'eau. Dans une autre préparation on a ensemencé à 0°, agité à 22°, séché entre plaques poreuses à la température ordinaire ; au bout de 20 minutes le sel renfermait 4,18 molécules d'eau et 3,96 molécules au bout de 3 heures.

Le nouvel hydrate répond donc à la formule $S^2O^6Li^2 4H^2O$.

Dithionate d'ammonium

I. — Heeren (2) a préparé le premier le dithionate d'ammonium, il observe que son produit perd par chauffage de l'eau et du gaz sulfureux. Klüss (8) obtient plus tard un sel auquel il donne la formule $S^2O^6(NH^4)^2 \cdot 2H^2O$; il regarde son produit comme distinct de celui obtenu par Heeren, ce sel serait le monohydrate.

Constance de Baat (9) prépare un dithionate, qui chauffé à 70° perd de l'eau sans perdre de gaz sulfureux; d'après la variation de poids elle admet que le produit initial était $S^2O^6(NH^4)^2 \cdot 2H^2O$ et le produit final le dithionate anhydre. Ce dernier corps, chauffé quelques heures à 165°, laisse un résidu de sulfate d'ammonium.

Tammann et Boehme (11) signalent que $S^2O^6(NH^4)^2 \cdot 2H^2O$ se déshydrate vers 120° et que la décomposition en sulfate se fait vers 242°.

II. — Nous avons préparé une solution de dithionate d'ammonium, comme les auteurs précédents, par double décomposition entre le dithionate de baryum et le sulfate d'ammonium. La solution évaporée dans le vide à 50°-60° a donné une cristallisation abondante, le tout a été refroidi à la température ordinaire, puis agité pendant une journée. Le produit essoré a été séché sur plaque poreuse, puis pressé entre des doubles de papier-filtre.

Une expérience a été faite en élevant la température de 5° à l'heure. De 25° à 35° la perte est très faible (fig. 3) puis une perte importante a lieu de 35° à 50°. On n'observe ensuite que des faibles variations de poids jusqu'à 158°, la partie de la courbe comprise entre 95° et 130° est rigoureusement un palier. A partir de 158° la décomposition devient rapide et l'on perçoit nettement un dégagement de gaz sulfureux. De 188° à 194° on est encore pratiquement en palier, puis, la

température continuant à s'élever, en observe une perte nette de poids.

Nous admettrons que la constance parfaite de poids observée entre 95° et 130° correspond exactement au dithionate anhydre. Pour passer au palier supérieur ce corps perd 34,5 o/o de son poids tandis que la perte théorique pour passer au sulfate anhydre est seulement 32,64 o/o. La diffé-

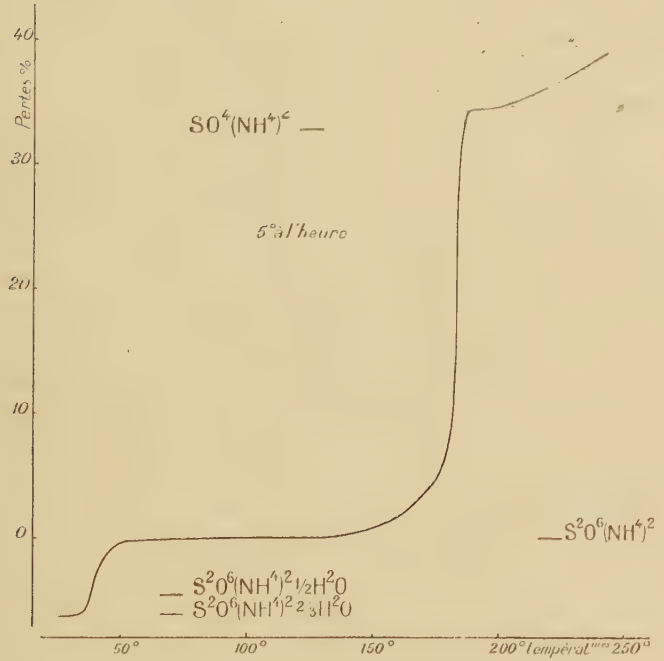


Fig. 3.

rence s'explique par la volatilisation du sulfate d'ammonium et son entraînement par le courant d'air humide. Ce phénomène devient rapide au-dessus de 215°.

En admettant toujours que le palier entre 95° et 130° correspond exactement au dithionate anhydre, on calcule,

d'après les pertes observées, que la composition du produit initial est en molécules $S^2O^6(NH^4)^2 o,68H^2O$.

Il y a alors plusieurs interprétations possibles :

1° Le produit initial est $S^2O^6(NH^4)^2 1/2H^2O$ humide. Par chauffage il perd en même temps son humidité et son eau de cristallisation.

2° Le produit initial est du monohydrate effleuri. Il perd par chauffage l'eau de cristallisation restante. D'après la régularité de la courbe, entre 35° et 50°, il est probable que le composé : $S^2O^6(NH^4)^2 1/2H^2O$ n'existe pas.

3° Le produit initial est un nouvel hydrate

$$S^2O^6(NH^4)^2 2/3H^2O.$$

Il perd par chauffage toute son eau de cristallisation. La courbe ne donne aucun indice de l'existence de l'hémihydrate. L'existence d'un hydrate plus riche, du monohydrate par exemple, reste possible.

III. — D'un assez grand nombre d'expériences d'hydratation et de déshydratation que nous avons toutes faites dans le courant d'air saturé à 15°, nous croyons pouvoir conclure à l'existence d'un hydrate renfermant 2/3 de molécule d'eau.

Nous en indiquerons quelques-unes.

1° Le dithionate anhydre (préparé à l'étuve à 80°) maintenu à 26° fixe lentement de l'eau et l'on atteint un poids sensiblement constant. Les pesées faites entre la 200e et la 400e heure donnent des valeurs comprises entre 0,66 et 0,67 mol.-g. d'eau par molécule de dithionate.

2° Un échantillon de dithionate anhydre placé à 21° s'hydrate mais cette fois on dépasse la composition $2/3H^2O$, on arrête l'expérience lorsque l'on a atteint $1,02H^2O$ et on transporte le produit dans le thermostat à 26°. La déshydratation s'effectue et les pesées concordantes, faites entre la 100e et la 300e heure, donnent $0,66H^2O$.

On atteint donc la même limite $2/3H^2O$ par hydratation et par déshydratation.

3° On mouille franchement un échantillon d'anhydre et on le maintient dans le thermostat à 25°, il y a perte d'eau et il se forme en même temps des cristaux en aiguilles qui grimpent le long des parois du récipient, on arrive à un palier de poids correspondant à 0,67 molécules d'eau.

4° Un produit renfermant 0,75 molécules d'eau a été chauffé à la vitesse de 5° à l'heure. Il y a perte de poids dès le début, ensuite on observe, entre 23° et 31°, un premier palier pour $S^2O^6(NH^4)^2 2/3H^2O$, puis à partir de 55° un second pour $S^2O^6(NH^4)^2$. La courbe de déshydratation est parfaitement régulière dans la région de $0{,}5H^2O$.

En partant d'un produit plus humide, $1{,}3oH^2O$, et opérant dans les mêmes conditions, on n'a rien vu de particulier en passant par la composition $1H^2O$; en raison de la plus grande humidité du produit il a fallu plus longtemps pour la chasser et l'on n'a atteint la composition $2/3H^2O$ qu'à 30° température où il n'est plus stable; la courbe de déshydratation montre seulement une inflexion dans cette région.

5° Les divers produits que nous avons obtenus à partir des solutions renfermaient un peu plus de 2/3 de molécules d'eau, sauf deux : l'un à 0,54 molécules et l'autre à 0,17 molécules seulement. Pour ce dernier la solution avait été évaporée presque à sec dans le vide. Nous n'avons rien observé, lors des essais faits avec ces produits, qui empêche de les considérer comme des mélanges de $S^2O^6(NH^4)^2 2/3\ H^2O$ et $S^2O^6(NH^4)^2$.

IV. — Le dithionate hydraté commence à se déshydrater, dans le courant d'air humide, dès 30°. On est arrivé au dithionate anhydre dans une expérience à 32°,5 qui a duré 600 heures, on l'a obtenu également et il s'est conservé sans altération dans toutes les expériences de longue durée faites entre 32°,5 et 115°.

A 145° on s'est rapproché, en 200 heures, du sulfate d'ammonium. Aux températures franchement plus élevées la décomposition est évidemment plus rapide, on obtient bien

le sulfate, mais on n'observe pas un palier, car ce sel se volatilise lentement. On peut le faire se déposer sur une paroi froide.

Comme la volatilisation est lente vis-à-vis de la décomposition on peut observer pratiquement des paliers dans des expériences relativement courtes à des températures convenablement choisies. A 184° ainsi qu'à 193° on a obtenu une courbe de décomposition régulière, puis un palier après une perte de 33,0 o/o, un peu supérieure à la perte théorique, 32,64 o/o. On atteint le palier en 4 h. 30 à 184° et en 2 heures à 193°. En prolongeant beaucoup les expériences on observe une perte lente de poids.

En résumé, nous avons montré qu'il existe un dithionate d'ammonium hydraté ayant la formule $S^2O^6(NH^4)^2 2/3H^2O$ et nous n'avons pu obtenir que celui-là. Nous pensons que les hydrates à une et à une demi-molécule signalés antérieurement renfermaient en réalité 2/3 de molécule d'eau.

Par chauffage progressif l'hydrate donne d'abord le dithionate anhydre qui a un large domaine de stabilité, puis ce corps se décompose en laissant un résidu de sulfate d'ammonium.

Dithionate de baryum

Le sel de baryum est le plus important des dithionates en raison de la facilité avec laquelle il permet de passer à l'acide et à d'autres dithionates. Il a été préparé et analysé par Gay-Lussac et Welter (1) qui ont reconnu qu'il renfermait deux équivalents d'eau.

I. — Nous avons chauffé lentement ce sel dans un courant d'air humide, la température s'élevait de 5° à l'heure. Le produit initial renfermait exactement deux molécules d'eau, il n'a commencé à se déshydrater qu'à 71° (fig. 4), à partir de 94° et jusqu'à 147° on observe un palier de poids, la perte

correspondante est de 10,7 o/o, le palier caractérise le dithionate de baryum anhydre (perte théorique 10,80 o/o). La température continuant à s'élever le sel se décompose avec dégagement de gaz sulfureux; à partir de 198° on a pratiquement un palier que l'on a suivi jusqu'à 240°, d'après la perte totale de poids (28,9 o/o) on se trouvait au voisinage du sulfate de baryum (théorie 30,01 o/o).

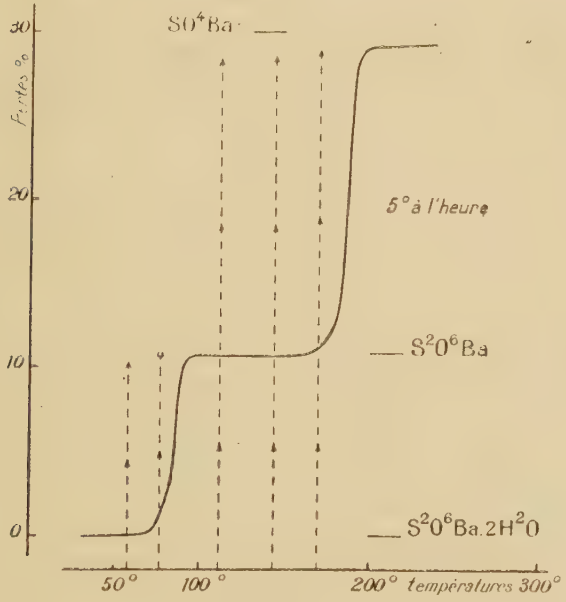


Fig. 4.

II. — Des expériences de longue durée ont été faites à températures constantes et dans un courant d'air saturé à la même température (15°) que pour les expériences précédentes.

A 40°, et à des températures inférieures, le dihydrate se conserve, à 58° la déshydratation, d'abord très lente, s'accélère ensuite, l'expérience ayant duré 100 heures, on s'est

rapproché du dithionate anhydre, mais on ne l'a pas atteint (perte 10,3 o/o, théorie 10,80). On l'a atteint rapidement à 77°, température à laquelle il est parfaitement stable puisqu'il n'a présenté aucune variation de poids pendant une centaine d'heures.

Dans chacune des expériences faites à des températures plus élevées (entre 112° et 291°) on est arrivé à un palier, mais la perte de poids observée était inférieure à celle calculée pour le sulfate de baryum. L'écart était d'autant plus faible que la température était plus élevée. Les différents produits dont la composition était déterminée par la température de chauffage donnaient du sulfate de baryum pur lorsqu'on les chauffait à haute température.

Dans le tableau suivant nous avons inscrit les températures des expériences et les pertes observées au bout de 50 heures, 100 heures et 210 heures.

		112°	144°	170°	200°	239°	268°	291°
Pertes en	50 h.	11,05	28,50	28,70	29,00	29,10	29,25	29,50 o/o
	100 h.	27,20	28,60	28,80	29,05	29,20	29,35	29,55 o/o
	210 h.	28,35	28,60	28,85	29,10	29,20	29,40	29,60 o/o

On voit que si l'on ne peut pas parler en toute rigueur d'un palier pour chaque température, on peut au moins dire que l'on approche d'autant plus du sulfate de baryum que la température est plus élevée.

Nous avons fait quelques expériences pour avoir une indication sur la nature des produits voisins du sulfate de baryum. Le dithionate dihydraté est chauffé à température constante jusqu'à ce que la perte de poids devienne très lente, en chauffant ensuite à 500° dans un tube en « Pyrex » traversé par un courant de CO^2 sec on voit une légère buée sur les parties froides du tube ; l'anhydride sulfureux entraîné est dosé comme d'ordinaire. En déterminant en outre la perte de poids à 500° on a par différence la teneur en eau (le dosage direct de l'eau fournit des nombres voisins).

Température	Durée	Pertes o/o	SO^2 dosé o/o	H^2O o/o par différence	Mol. SO^2 pour 1 mol. SO^4Ba	Mol. H^2O pour 1 mol. SO^4Ba
150°	23 heures	28,48	0,65	0,88	0,034	0,16
172°	46 heures	28,70	0,60	0,71	0,031	0,13
188°	20 heures	28,77	0,47	0,77	0,024	0,14

On voit d'après le tableau que les produits obtenus à températures relativement basses contiennent surtout de l'eau mais aussi SO^2. Nous pensons que l'eau est retenue par adsorption (1).

Quant à SO^2 il peut être soit adsorbé, soit combiné à l'état de S^2O^6Ba, en tout cas il est retenu énergiquement, car nous n'avons reconnu aucune action en agitant, pendant deux jours, les produits avec une solution titrée d'iode.

III. — L'expérience à 112° a montré que le départ du gaz sulfureux ne commence qu'après un très long retard (plus de 18 heures). Grâce à ce retard on voit la déshydratation se faire complètement, on observe un palier pour le dithionate anhydre et ce n'est que plus tard que commence, d'abord très lentement, la perte de gaz sulfureux qui conduit finalement au sulfate.

Rappelons que E. Cornec et A. Spack (15) ont observé un phénomène tout à fait analogue dans plusieurs cas où il ne se produisait que des réactions de déshydratation.

Les phénomènes de retard se rencontrent à chaque pas dans l'étude de la déshydratation et de la décomposition. Si l'on compare l'expérience faite à température régulièrement croissante aux expériences de longue durée faites à tempéra-

(1) Dans une étude très récente, de Brouckère a étudié d'une manière très complète les propriétés adsorbantes du sulfate de baryum. *Annales de chimie*, [10], **19** (1933), p. 79.

tures constantes, on voit, en raison des retards, que les paliers de la figure 4 qui caractérisent des composés définis, ne correspondent pas, au moins dans toute leur longueur, à des états stables. Dans la première expérience on reste au dithionate dihydraté à 58° et au dithionate anhydre à 112° et à 144°. dans les secondes on va, aux mêmes températures, au dithionate-anhydre (58°) et au sulfate (112° et 144°). Les lignes en traits interrompus tracées sur la figure 4, illustrent clairement cela.

Corrélativement la température de commencement de déshydratation, 71°, et la température de commencement de décomposition 147°, données par la courbe de la figure 4 n'ont qu'une valeur relative ; elles changent suivant les conditions expérimentales, en particulier avec la vitesse de chauffe.

Signalons que Constance de Baat (9) a fait quelques essais ; elle indique que $S^2O^6Ba2H^2O$ perd son eau de cristallisation à 110°, qu'il commence déjà à se décomposer à 140° et que la décomposition s'accélère à 145° (1). Elle donne le tableau suivant pour les pertes observées :

1 h.	à 110°	11,0 o/o
1 h. 1/2	à 110°	11,2 o/o
2 h.	à 140°	11,8 o/o
1 h 1/2	à 145°	16,4 o/o
13 h.	à 165°	28,9 o/o
	au rouge	30,16 o/o.

IV. *Tétrahydrate.* — Heeren (2) ayant abandonné à l'air, vers 5° environ, une eau-mère de cristallisation du dihydrate observa la formation spontanée de gros cristaux, il indique qu'il s'agit d'un tétrahydrate et en donne une description cristallographique.

Il ne semble donc pas possible de mettre en doute l'exis-

(1) Tammann et Bœhme (11) ont indiqué que l'eau d'hydratation part entre 120° et 150° et que la décomposition commence dès 141°.

tence d'un hydrate plus riche que le $2H^2O$; cependant ce sel n'a pas été retrouvé par les auteurs qui ont étudié la solubilité. Les déterminations de C. de Baat (9) à 0°, 12°, 20° et 30° se placent bien sur une courbe unique ; plus récemment Ishikawa et Kimura (10) ont fait des mesures entre 90° et l'eutectique, qu'ils trouvent à — 0°,64 ; ils indiquent toujours comme phase solide, $S^2O^6Ba2H^2O$.

Nous nous sommes proposés d'obtenir le sel de Heeren. Après divers essais infructueux nous avons congelé entièrement un mélange de $S^2O^6Ba2H^2O$ et d'eau, laissé réchauffer pour fondre la glace puis nous nous sommes servis des cristaux restants comme germes au cours d'une analyse thermique portant sur un mélange de $S^2O^6Ba2H^2O$ et d'eau. Dans ces conditions nous avons observé au refroidissement une remontée de 6°5 à 7°8 qui montrait qu'il existait bien un hydrate plus riche que le $2H^2O$. Nous l'avons préparé en ensemençant à 0° un mélange de dithionate et d'eau et en agitant à cette température pendant deux jours Les cristaux séparés de la solution ont été séchés sur plaque poreuse froide, le dosage de l'eau a donné 3,98 molécules. Le sel de Heeren est donc bien un tétrahydrate.

Nous avons déterminé les solubilités du tétrahydrate et du dihydrate entre 0° et 20°. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Solubilités en grammes de sel anhydre pour 100 g. de solution :

Températures	Tétrahydrate	Dihydrate
20°	—	15,60
15°	13,92	13,60
12°	12,22	12,40
8°	9,92	—
5°	8,40	9,63
0°	6,08	7,80

La figure 5 montre les deux courbes de solubilité et la courbe de glace, cette dernière d'après Ishikawa et

Kimura. On voit que ces deux courbes se coupent à 13°. Nous n'avons pu déterminer directement cette température de transition par analyse thermique, les équilibres s'établissaient trop lentement. Nous avons trouvé l'eutectique stable :

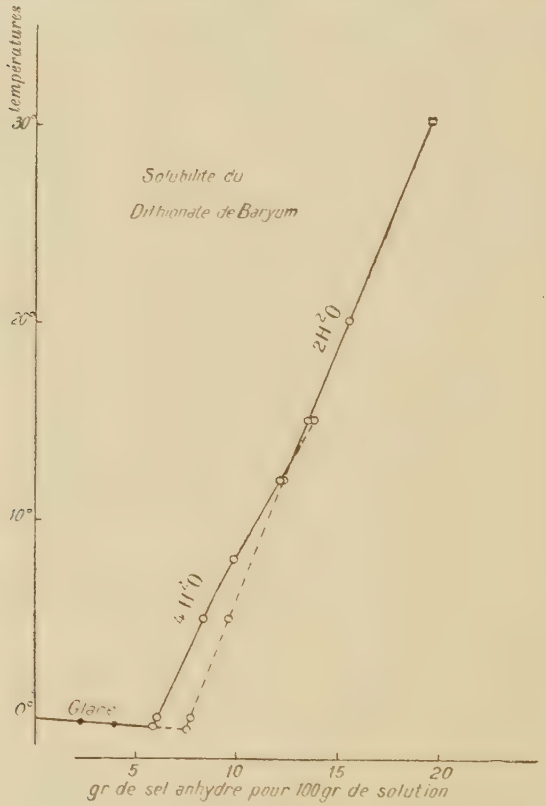


Fig. 5.

glace $-S^2O^6Ba\,4H^2O$ à $-0°46$ (analyse thermique) et l'eutectique métastable ; glace $-S^2O^6Ba\,2H^2O$ à $-0°59$.

En résumé la déshydratation du dithionate de baryum $S^2O^6Ba\,2H^2O$ conduit directement au sel anhydre. Le produit obtenu par décomposition thermique de ce sel retient éner-

giquement de l'eau et de l'anhydride sulfureux ; on se rapproche d'autant plus du sulfate que la température est plus élevée.

Dithionate de strontium

Le dithionate de strontium est connu seulement à l'état de tétrahydrate (Heeren (2)). Nous l'avons préparé à partir d'une solution d'acide dithionique, neutralisation par CO^3Sr, évaporation et cristallisation dans le vide.

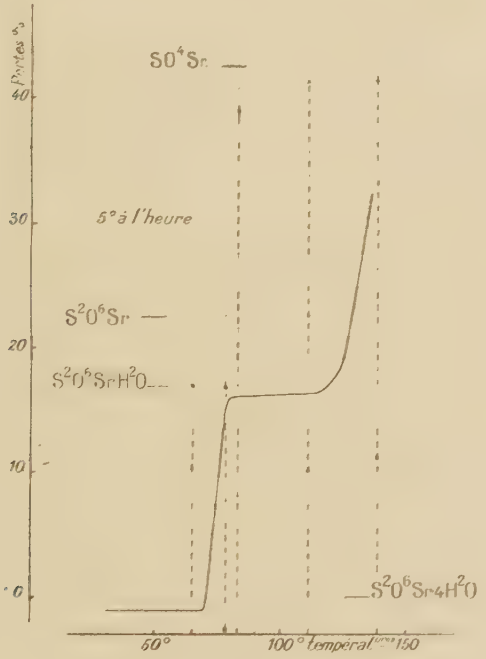


Fig. 6.

En chauffant régulièrement le tétrahydrate, 5° à l'heure, on a observé, un palier jusqu'à 70°, une déshydratation de 70° à 80°, un second palier de 80° à 113° (fig. 6). Ce long

palier montre nettement l'existence d'un nouvel hydrate S^2O^6Sr, H^2O.

A partir de 113° la perte de poids reprend, à 135° on a cessé de faire des observations, on les a reprises à 180°, on était alors en palier, on a suivi ce troisième palier (non figuré) jusqu'à 203° ; il correspond au sulfate de strontium.

La courbe de la figure 6 présente en outre un léger changement d'allure (130°), visible seulement sur la courbe originale à grande échelle, il se produit à peu près lorsque l'on passe par la position qui correspondrait au dithionate anhydre. Comme c'est à peu près à ce moment que l'on commence à percevoir franchement le dégagement d'anhydride sulfureux on peut penser qu'il existe un dithionate anhydre ; en gros il y aurait déshydratation du monohydrate de 113° à 130° et ensuite décomposition du dithionate anhydre.

Les trois paliers de poids observés dans cette expérience s'écartent assez nettement des positions théoriques. Le sel initial renfermait un excès d'eau, de 1,1 o/o de son poids, qui n'est parti qu'avec les premières molécules d'eau de cristallisation. Le second palier correspond à une perte de 16,3 o/o rapportée au tétrahydrate sec (théorie 16,90). La perte pour le troisième est de 41,7 o/o au lieu de 42,56 o/o.

II. — Nous avons fait des expériences de longue durée à une série de températures constantes ; le produit initial était du tétrahydrate renfermant un excès d'eau de 0,4 o/o. Il n'a pas éprouvé de variations de poids dans les expériences faites entre 37° et 62°.

A 65° on a obtenu le monohydrate ; la perte rapportée au tétrahydrate sec, était de 17,5 o/o au bout de 475 heures, donc un peu supérieure à la perte théorique (16,90 o/o) mais on ne pouvait y reconnaître la présence de sulfate. A 78° on obtient assez rapidement le monohydrate, mais dès cette température il se décompose lentement ; au bout de 160 heures la perte était de 17,30 o/o et le produit renfermait une petite quantité de sulfate.

Il est clair que le monohydrate n'a, malgré le long palier de la courbe à température croissante, qu'un petit domaine de stabilité vers 62°-65°. D'autre part la formation de sulfate dès 78° ne laisse pas d'espoir d'obtenir le dithionate anhydre comme forme stable à des températures plus élevées.

Dans une expérience faite à 84° on est passé vers 200 heures par le poids qui correspondait au dithionate anhydre sans que la courbe des pertes en fonction de la température

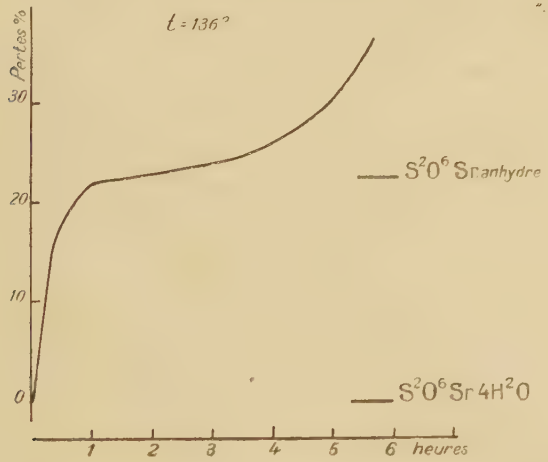


Fig. 7.

présentât de singularité dans cette région ; la perte totale était de 39,4 o/o lorsque l'on a interrompu l'expérience au bout de 474 heures.

Nous avons réussi à caractériser le dithionate anhydre comme produit non stable en suivant le phénomène pas à pas à des températures plus élevées. Les réactions de déshydratation sont alors rapides et l'on arrive, par tâtonnements, à déterminer une température pour laquelle elles sont pratiquement terminées avant que ne commence la réaction de décomposition. La figure 7 montre qu'à 136° la

perte est linéaire jusqu'au monohydrate, elle se ralentit ensuite et elle est très faible au moment où l'on passe exactement par le dithionate anhydre ; ensuite elle s'accélère franchement. A 140° on observe la même chose, mais les phénomènes sont plus rapides. Nous avons vérifié par plusieurs essais qu'il n'y avait pas formation de sulfate avant que l'on ait atteint la position correspondant au dithionate anhydre. Dès 145° le point d'inflexion de la courbe se trouve un peu trop haut ; la décomposition commence avant que la déshydratation ne soit tout à fait terminée (1).

III. — Les expériences de longue durée, faites à des températures relativement élevées, ont conduit pratiquement à des paliers, les pertes étaient toujours inférieures à la perte calculée pour le sulfate anhydre, 42,56 o/o, elles s'en rapprochaient d'autant plus que la température était plus haute. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Températures.	111°	138°	175°	202°	229°	266°	352°
Durées en h.	336	42	474	474	336	374	42
Pertes o/o. .	41,60	41,15	42,05	42,08	42,15	42,20	42,45

On a donc le même phénomène pour le baryum et pour le strontium.

Remarques :

I. — Nous avons considéré le dithionate monohydraté comme nouveau. C. de Baat (9) signale que l'on atteint en 5 heures à 90° une perte de 16,07 o/o, perte qui change peu pendant les heures suivantes, 16,96 o/o en 11 heures, 17,18 o/o en 22 heures. Elle ne parle pas de monohydrate ; il est certain qu'elle l'a obtenu, mais à cette température il se décompose lentement.

(1) Dans le vide sulfurique à la température ordinaire on passe assez rapidement de $S^2O^6Sr4H^2O$ à $S^2O^6SrH^2O$ puis celui-ci se déshydrate très lentement (pertes 16,85 ; 17,15 ; 17,70 o/o en 64 h. ; 186 h. ; 1 170 h.). Dans le vide phosphorique les phénomènes sont plus compliqués, on a observé la présence de sulfate.

II. — Nous considérons le dithionate anhydre comme nouveau. Pape [16] a signalé que $S^2O^6Sr4H^2O$ s'effleurit à 78°, mais il n'a pas dit avoir obtenu l'anhydre comme le prétend Gmelin [18], à cette température le produit de l'efflorescence était certainement le monohydrate.

Dithionate de calcium

Le dithionate de calcium cristallise de ses solutions avec $4H^2O$ (Heeren [9]). Nous l'avons préparé comme le sel de strontium.

I. — La figure 8 donne la courbe des pertes observées pendant le chauffage progressif de $S^2O^6Ca4H^2O$ dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 15°, la vitesse de chauffe était de 5° à l'heure.

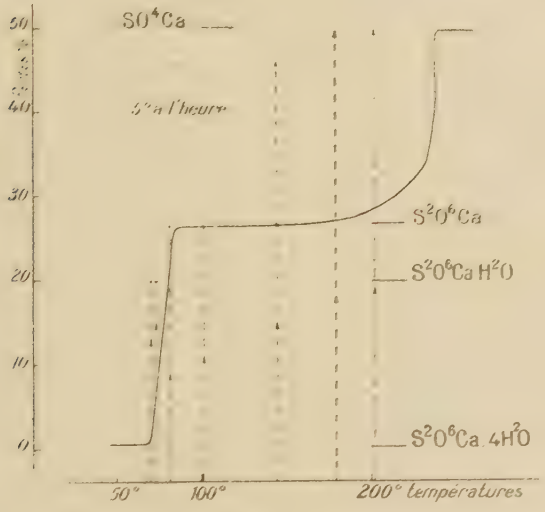


Fig. 8.

La courbe montre trois bons paliers : le premier, 36° à 67°,

correspond à $S^2O^6Ca4H^2O$; le second remarquablement long, 85° à 170°, caractérise S^2O^6Ca anhydre ; le dernier commence à 240° et correspond au sulfate de calcium.

Les paliers s'écartent un peu des positions théoriques ; le premier est trop haut, il manque au sel initial 0,4 o/o d'eau pour être exactement le tétrahydrate. Le second seulement est à sa place, le troisième est nettement trop bas, la perte comptée à partir du $4H^2O$ est de 49,5 o/o au lieu de 49,99 o/o.

II. — Expériences de longue durée à température constantes. A 52° le sel ne subit aucune variation de poids, à 66° il se déshydrate très lentement. A 70° la déshydratation est lente, on arrive au bout d'une centaine d'heures, à un très

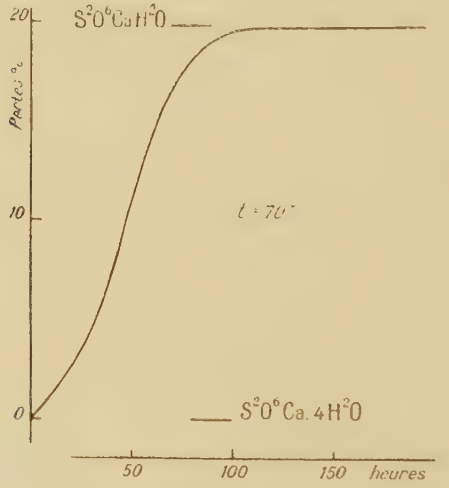


Fig. 9.

bon palier que l'on a suivi pendant encore une centaine d'heures (fig. 9) ; le palier caractérise le monohydrate du dithionate de calcium (perte 19,82 o/o, théorie 19,85). Ce nouvel hydrate, porté à 73° pendant 50 heures, n'a pas mon-

tré de variation de poids sensible. A l'analyse on n'a pas trouvé trace de sulfate (1).

On atteint rapidement le dithionate anhydre à 81° et 101° et il se conserve à ces températures. Il apparaît donc comme remarquablement stable. Au bout de 116 heures les pertes étaient respectivement 26,57 et 26,55 o/o (théorie 26,47 o o). A 144° le dithionate anhydre, que l'on obtient d'abord, se décompose ensuite lentement : les réactions de déshydratation et de décomposition sont nettement séparées à cette température.

Dans toutes les expériences faites aux températures plus élevées, expériences qui ont duré 116 heures, on s'est rapproché du sulfate de calcium anhydre.

Températures.	179°	202°	227°	270°	306°	
Pertes o/o. .	49,35	49,51	49,50	49,57	49,70	th. 49,99

On a donc le même phénomène pour Ca, Sr et Ba. Les lignes en traits interrompus tracées sur la figure 6 résument les résultats des expériences faites à températures constantes, les comparaisons sont ainsi facilitées. Seules les expériences à températures constantes ont permis de trouver le monohydrate.

Remarque :

C. de Baat (9) a fait des essais sur la déshydratation du sel de calcium. Elle n'a pas trouvé le monohydrate et elle ne pouvait le trouver ayant fait sa première expérience à 110°. A cette température elle se rapproche de l'anhydre, elle l'obtient à 140° et signale une perte lente du gaz sulfureux dès 140°. Elle a fait quelques mesures de solubilités ; Ishikawa et Kimura (10) en ont fait une série entre l'eutectique et 90°, la phase solide indiquée est toujours $S^2O^6Ca4H^2O$.

(1) Dans le vide sulfurique à la température ordinaire, le $4H^2O$ se déshydrate assez rapidement puis très lentement ; on tend vers le dithionate anhydre (pertes : 25,90, 26,15, 26,23 o/o en 64, 112 et 170 heures). Les phénomènes sont analogues mais plus rapides dans le vide phosphorique (pertes : 26,10 et 26,30 o/o en 48 et 1.430 heures).

Dithionate de plomb

Le dithionate de plomb est connu seulement à l'état de tétrahydrate (Heeren) (2). Nous l'avons préparé par action de l'acide dithionique sur le carbonate, la solution a été évaporée dans le vide au voisinage de la température ordinaire.

I. — On a chauffé à température régulièrement croissante, un échantillon de tétrahydrate qui renfermait un excès de 0,4 o/o d'eau. On a vu une partie de cette eau 0,15 o/o s'en aller entre la température ordinaire et 35° ; puis on a observé

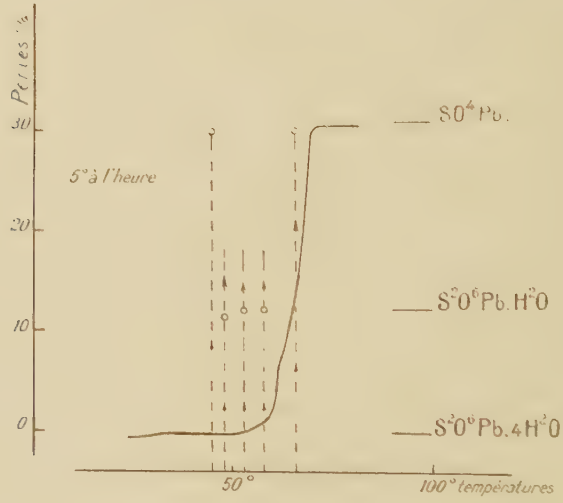


Fig. 10.

un palier jusqu'à 50° (fig. 10). La température continuant à s'élever la perte de poids devient rapide et dès 70° on a l'impression d'être en palier. La perte rapportée à 100 de tétrahydrate sec, est de 30,5, on est donc au voisinage du sulfate de plomb (perte théorique 30,98).

La courbe comprise entre 50° et 70° n'est pas régulière (ceci se voyait surtout sur la courbe expérimentale tracée à

grande échelle). La perte se ralentit à 63°, s'accélère à 65°, s'accélère de nouveau à 68° ; entre temps (67°) le dégagement d'anhydride sulfureux commençait à être nettement perçu. On peut penser que ces irrégularités sont dues à l'intervention de deux composés intermédiaires entre $S^2O^6Pb4H^2O$ et SO^4Pb. Les deux premières irrégularités se produisent pour des compositions voisines de $S^2O^6Pb2H^2O$ et la troisième pour une composition peu éloignée de $S^2O^6Pb1/2H^2O$; nous ne pensons pas que l'on puisse rien en déduire au sujet de la nature des corps qui se sont produits transitoirement.

II. — Les expériences faites à températures maintenues constantes pendant de longues durées (air humide) ont montré, que l'on se rapprochait du sulfate dès 45°, température qui paraît remarquablement basse (1). Les différents paliers observés se rapprochent d'autant plus du palier théorique que les températures sont plus élevées.

Températures.	45°	54°	66°	89°	128°	136°	178°
Durées en h	86	140	140	140	140	115	115
Pertes o/o. .	30,05	30,28	30,18	30,67	30,68	30,68	30,84

Dans une seconde expérience, faite à 45°, on a observé un retard remarquable ; la déshydratation ne s'est déclanchée que vers la 80e heure. A 35° on n'a observé, en 140 heures, qu'une perte de poids négligeable (0,1 o/o).

Quoique nous n'ayons pas exploré l'intervalle de 35° à 40° il est bien peu probable que les composés que nous avons soupçonnés aient un domaine de stabilité dans les conditions expérimentales que nous utilisons.

III. — Nous avons essayé de les caractériser comme stades intermédiaires de la même manière que pour le dithionate de strontium anhydre. Nous avons donc fait des expériences à des températures constantes et un peu plus élevées et suivi les réactions pas à pas pendant plusieurs heures.

(1) Dans le vide phosphorique à la température ordinaire on se rapproche du sulfate de plomb, en 48, 168, 407 heures, les pertes sont 13,40, 29,60, 29,95 o/o.

A 53° la perte était de 12,20 o/o au bout de 4 h. 30 et la variation de poids a été insensible pendant les 15 minutes suivantes puis la réaction s'est amorcée, et l'on a perçu, peu après, le dégagement d'anhydride sulfureux. La courbe (fig. 11) montre un point d'inflexion à tangente horizontale qui caractérise le monohydrate (perte : 12,20 o/o, théorie : 12,30 o/o). A 48° la courbe est analogue, mais un peu moins nette. A températures plus élevées (58°, 65°, 72°) les courbes

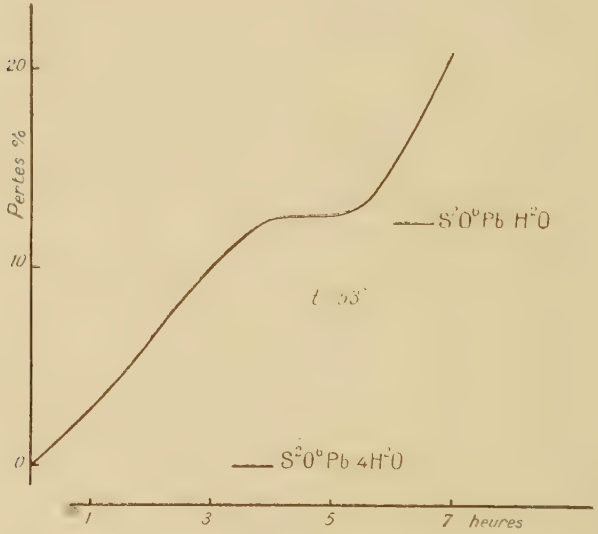


Fig. 11.

sont également moins nettes : l'inflexion s'atténue progressivement et la perte correspondante est trop grande ; il est clair que la réaction de décomposition commence avant que la réaction de déshydratation, qui donne naissance au monohydrate, ne soit terminée.

L'expérience à 53° a été refaite on s'est arrêté un peu avant d'atteindre le dithionate monohydraté, l'analyse a montré que le produit ne renfermait pas de sulfate.

Le dithionate de plomb existe donc sous forme de tétra-

hydrate et de monohydrate. Ce dernier ne paraît pas avoir de domaine de stabilité mais à température convenablement choisie on l'obtient d'une manière pratiquement complète, à partir du tétrahydrate, avant que ne commence la décomposition qui conduit au sulfate anhydre.

Comparaisons. Calcium, strontium, baryum et plomb

Dans tous les cas les dithionates tétrahydratés existent. Seul le baryum a un dihydrate, il n'a pas de monohydrate. Les monohydrates de strontium, de calcium, de plomb sont nouveaux, ce dernier n'a pu être obtenu que dans des conditions où il n'est pas stable. Les dithionates anhydres existent pour le calcium, le strontium et le baryum, celui de strontium qui est nouveau, se forme dans des conditions où il n'est pas stable.

Chauffés, tous les dithionates perdent de l'anhydride sulfureux. Le sel de calcium est remarquablement solide, il ne se décompose pas à 101°. Le sel de plomb est de beaucoup le plus fragile, dès 45° il se transforme en sulfate.

Les comparaisons sont délicates puisque les composés ne sont pas les mêmes pour les différents métaux. Nous ferons simplement remarquer que si l'on remplace, à température constante, un métal par un autre de poids atomique plus élevé, le composé que l'on obtient *finalement* est ou bien du même type ou plus proche du sulfate (il y a exception pour $S^2O^6Pb4H^2O$).

Dans le tableau suivant, donné à titre d'exemple, on a employé les abréviations D pour dithionate et S pour sulfate avec un indice pour le nombre des molécules d'eau.

	Ca	Sr	Ba	Pb
25°	D_4	D_4	D_2	D_4
55°	D_4	D_4	D_0	S_0
70°	D_1	D_1	D_0	S_0
100°	D_0	S_0	S_0	S_0

Dans tous les cas la décomposition à température modérée ne conduit qu'au voisinage du sulfate ; on ne s'en rapproche guère en prolongeant beaucoup la durée de chauffe ; on s'en rapproche en élevant la température.

Remarque. — Le lithium est à rapprocher du baryum comme donnant les mêmes composés : D_4, D_2, D_0 et S_0.

Dithionate d'aluminium

I. — Heeren (2) a préparé le dithionate d'aluminum par double décomposition, mais par évaporation de la solution dans le vide sulfurique il n'a obtenu qu'un mélange de dithionate et de sulfate d'aluminium.

Klüss (8) évapore d'abord la liqueur tiède puis termine la concentration sur l'acide sulfurique, le sirop obtenu abandonne des cristaux mal formés. Ces cristaux renferment 18 molécules d'eau, ils sont déliquescents et très solubles dans l'eau ; placés sur l'acide sulfurique ils perdent 6 molécules d'eau et la constance de poids est observée du 12e au 18e jour. Klüss signale enfin qu'à 60° il y a fusion avec décomposition partielle.

Comme les auteurs cités nous avons obtenu la solution de dithionate d'aluminium par double décomposition entre le dithionate de baryum et le sulfate d'aluminium. Dans une première préparation la solution a été évaporée dans le vide de la trompe à eau vers 40°, pour activer on a condensé l'eau par un mélange de glace et de sel. La décomposition a été importante et les cristaux obtenus renfermaient une proportion notable de sulfate. Dans une seconde préparation on a fait le vide à l'aide d'une trompe à vapeur de mercure et condensé l'eau dans un mélange de neige carbonique et d'alcool. La température de la solution n'a pas dépassé 20° et en 4 heures on a obtenu une cristallisation suffisamment abondante. L'eau-mère renfermait encore un peu de sulfate, mais les cristaux essorés n'en contenaient que des traces.

II. — Un échantillon du sel obtenu a été chauffé à la vitesse de 5° à l'heure. Dès le début de l'expérience il y a une faible perte de poids due au départ de l'humidité, puis on observe un palier jusqu'à 47° ; de 47° à 56° la perte est rapide (fig. 12) ; de 56° à 66° on obtient un second palier un peu incliné. Peu après le dégagement de gaz sulfureux

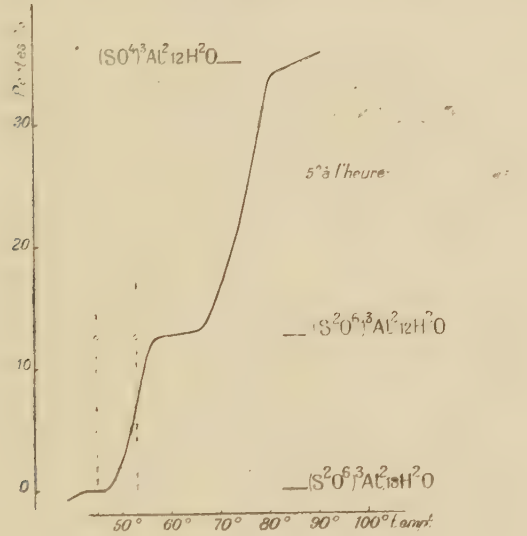


Fig. 12.

est net et la perte de poids assez rapide jusqu'à 81°, température à laquelle la courbe présente un coude net au delà duquel la perte reste lente malgré l'élévation de la température. On a suivi le phénomène jusqu'à 275° ; la perte totale était seulement de 50,5 o/o. On a chauffé le produit restant vers 350° pour le transformer complètement en sulfate anhydre.

D'après le poids de sulfate obtenu on a vu que le premier palier correspondait au dithionate à 18 molécules et le second au dithionate à 12 molécules d'eau. Quant au coude

à 81° on est tenté de l'attribuer à l'intervention d'un autre composé, mais on ne voit pas lequel si l'on tient compte qu'il y a eu, entre 66° et 81°, un dégagement abondant de gaz sulfureux.

III. — Klüss (8) ayant signalé, comme nous l'avons déjà dit, que l'hydrate à $18H^2O$ fondait à 60°, nous avons placé un échantillon de ce sel humide dans un bain à 65° (manteau d'air, agitation avec le thermomètre). La température monte régulièrement jusqu'à 53°7 descend à 53°3, reste stationnaire pendant quelques minutes, puis la montée reprend en même temps que se produit un fort dégagement de gaz sulfureux.

La température de transition entre l'hydrate à 18 et l'hydrate à 12 est donc de 53° environ, la phase liquide qui prend naissance se décompose beaucoup plus facilement que les solides.

Il semble bien que dans l'expérience à température croissante, où la substance n'est pas agitée, on ait atteint le palier commençant à 56° sans que la fusion partielle se soit produite.

IV. — Dans les expériences faites à températures constantes on a obtenu l'hydrate à $12H^2O$ à 45° et 53°.

A 35° les pesées faites entre la 16e et la 135e heure étaient concordantes, le palier de poids correspondait exactement à $(S^2O^6)^3Al^2 18H^2O$. A 53° on a atteint le palier du $12H^2O$ au bout de 7 heures, on l'a suivi pendant 3 heures, puis on n'a fait que des pesées très espacées qui ont montré que l'hydrate à 12 se détruisait lentement ; en 187 heures la perte totale était de 17,2 o o au lieu de 12,6 o o qui correspond au passage du 18 au $12H^2O$. A 45° le même phénomène se produisait mais plus lentement ; en 235 heures la perte totale était de 14,5 o/o.

Ajoutons que conformément aux indications de Klüss nous avons obtenu le $12H^2O$ en plaçant le $18H^2O$ sur l'acide sulfurique concentré (dans le vide phosphorique il y a décomposition).

Une première série d'expériences, faites à des températures constantes et supérieures à 60°, ne nous a fourni aucun résultat net. Dans une seconde série nous avons d'abord chauffé l'hydrate à $18H^2O$ à 49° de manière à obtenir le $12H^2O$ sans fusion puis maintenu à la température constante choisie. Les expériences ont été arrêtées lorsque l'on avait pratiquement un palier (63°, 65°, 75°, 87°, 99°) ou lorsque la variation de poids était devenue très lente (65°, 66°, 70°, 82°, 108°). L'examen des produits obtenus a montré qu'il y avait eu fusion à 75° et aux températures supérieures ; c'est probablement à cette fusion qu'est dû le coude à 81° que présente la courbe à température croissante.

A première vue on peut penser avoir obtenu le dithionate anhydre à 65° (perte égale à la perte théorique) s'être rapproché, à 87°, du sulfate d'aluminium hexahydraté (perte théorique 47,55 o/o), et l'avoir dépassé à 98° à 108°. La question est plus compliquée ; en effet on observe un dégagement de gaz sulfureux lorsque l'on mouille les produits à la température ordinaire ; tous renferment donc encore du dithionate.

V. — Le dithionate a été dosé, dans les produits obtenus, en les chauffant à 350°, le SO^2 libéré a été retenu par une solution d'iode dans IK, puis titré en retour par l'hyposulfite.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

Températures	Durée en heures	Pertes totales o/o	Pourcentage de dithionate restant
63°	22	44,6	16,8
65°	25	28,8	75,2
66°	45	30,2	70,3
65°	120	37,8	24,8
70°	21	31,1	71,7
75°	72	36,4	47,5
82°	9	45,6	5,6
87°	400	46,2	17,9
99°	400	49,3	12,6
108°	4,1/2	49,1	13,4

(Exceptionnellement l'expérience à 63° a été faite dans un courant d'air sec, dans le but de favoriser la déshydratation).

Dans tous les cas on a affaire à des mélanges de sulfate et de dithionate.

La figure 13 a été construite en portant en ordonnées la perte totale de poids et en abscisses le pourcentage de dithio-

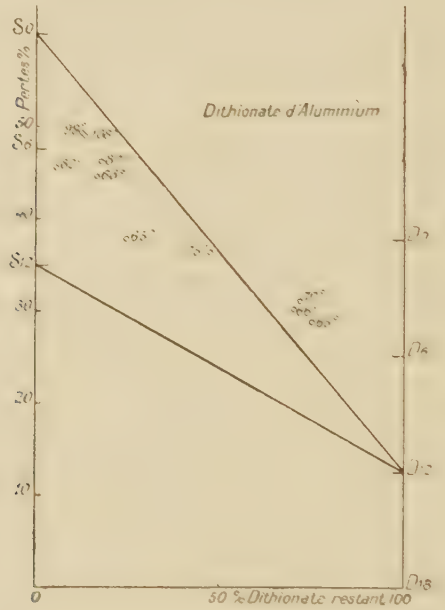


Fig. 13.

nate non décomposé. S'il n'existait pas de dithionate renfermant moins de 12 molécules d'eau tous les points devraient tomber dans le triangle So, $S_{12}D_{12}$, dont les sommets représentent respectivement $(SO^4)^3Al^2$; $(SO^4)^3Al^2{}_{12}H^2O$ et $(S^2O^6)^3Al^2{}_{12}H^2O$. Ce n'est pas le cas pour les expériences à 65°, 66° et 70°; il existe donc un dithionate renfermant moins de 12 molécules d'eau, soit $(S^2O^6)^3Al_xH^2O$.

Tous les points doivent alors tomber dans le trapèze

$D_{12}S_{12}S_oD_x$ d'après la position du point à 70° il est nécessaire que x soit inférieur à 9.

Si l'on admet que tout le dithionate à $12H^2O$ s'est déshydraté avant la fin des expériences, tous les points doivent être situés à l'intérieur du triangle $S_{12}S_oD_x$; il faut pour cela que x soit supérieur à 5.

Il est possible que tous les produits obtenus au-dessus de 63° soient des mélanges d'un dithionate d'aluminium à $6H^2O$ et de plusieurs sulfates d'aluminium, l'hydratation globale des sulfates étant d'autant plus grande que la température est moins élevée.

En résumé, il existe, outre les hydrates à $18H^2O$ et à $12H^2O$ du dithionate d'aluminium, un hydrate moins riche dont nous avons montré la présence dans les produits de décomposition de ce sel à température modérée.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES DITHIONATES DE LA SÉRIE MAGNÉSIENNE

Nous étudierons successivement les dithionates des trois métaux : magnésium, zinc, cadmium qui appartiennent au même groupe de la classification périodique des éléments, puis ceux du manganèse, du fer, du cobalt, du nickel et du cuivre, tous ces métaux fonctionnant comme bivalents. On sait que l'ordre Mn, Fe, Co, Ni, Cu, et Zn est, sans interruption, celui des nombres atomiques croissants.

Dithionate de magnésium

Le dithionate de magnésium a été obtenu par Heeren (2) qui a reconnu que les cristaux renfermaient six molécules d'eau. La déshydratation de ce sel a été étudiée par Constance de Baat (9). Elle fait, entre autres, deux expériences à la température de 100-110°, dans la première le sel perd 23,71 o/o en 5 heures et 24,23 o/o en 9 heures ; dans la seconde les pertes étaient de 21,35 o/o en 3 heures, 25,40 o/o en 7 heures et 25,55 o/o en 16 heures. Elle conclut à l'existence d'un dithionate, $S^2O^6Mg2H^2O$, qui se décompose très lentement à cette température (La perte théorique est de 24,63). Elle signale également que le départ du gaz sulfureux est lent et à 190°-195° elle atteint, en prolongeant une expérience, une limite de 58,1 o/o (la perte théorique corres-

pondant au sulfate de magnésium anhydre est de 58,84 o/o.

Récemment Tammann et Bœhme (11) ont repris l'étude de la décomposition de ce corps en se servant de l'analyse thermique, ils signalent que $S^2O^6Mg6H^2O$ perd trois molécules d'eau de 117° à 130° et que l'eau restante part en même temps que l'anhydride sulfureux à partir de 165°.

I. — Nous avons chauffé régulièrement l'hexahydrate à une vitesse de 15° à l'heure, vitesse trois fois plus grande

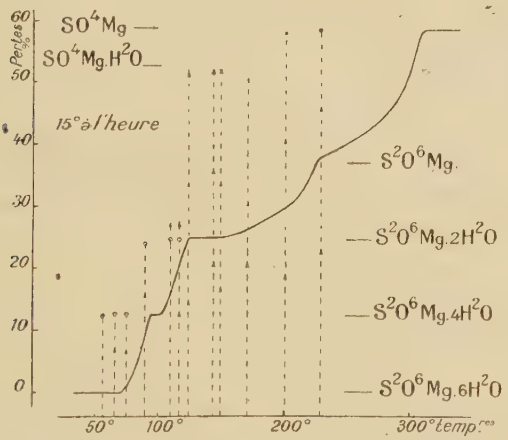


Fig. 14.

que celle utilisée pour les expériences qui ont été décrites précédemment. La courbe obtenue (fig. 14) est très intéressante, car elle montre quatre paliers qui correspondent, en première approximation, à l'hexahydrate, au tétrahydrate qui est nouveau, au dihydrate et au sulfate de magnésium anhydre. De plus la courbe présente un coude net, à 223°, pour une position qui correspond à peu près à celle du dithionate anhydre, composé qui n'est pas connu. Ce n'est qu'au delà (280°), que l'on a constaté le départ du gaz sulfureux.

Nous admettrons donc que l'hexahydrate, chauffé progres-

sivement, abandonne ses six molécules d'eau par paires, puis une molécule d'anhydride sulfureux.

En regardant plus attentivement on voit que le produit initial ne renferme qu'un très léger excès d'eau (0,07 o/o), que le second et le troisième palier sont un peu trop haut. Les pertes observées sont de 12,5 o/o et de 24,9 o/o tandis que la théorie indique 12,31 et 24,63. Ceci s'explique en admettant que dans chaque cas la réaction principale est troublée par la réaction suivante qui se produit en même temps, mais en n'affectant qu'une faible quantité de matière ; on l'admet d'autant plus facilement que la vitesse de chauffe est relativement grande. Le coude est placé, lui aussi trop haut ; la perte est d'environ 37,5 o/o au lieu de 36,95. En revanche le quatrième palier est un peu trop bas, 58.7 o o au lieu de 58,84, ce qui ne surprend pas d'après ce que nous avons déjà vu pour la décomposition des dithionates alcalino-terreux.

II. — L'ensemble des résultats, obtenus dans des expériences de longue durée faites à températures constantes, est résumé dans le tableau suivant :

Températures.	37°	40°	56°	66°	75°	90°	110°	124°	144°
Durées en h.	280	300	190	90	235	210	210	420	280
Pertes o/o. .	0	0	12,25	12,47	12,50	24,0	27,4	51,5	51,9

Températures.	150°	171°	201°	229°	269°	293°
Durées en h.	280	500	230	140	140	140
Pertes o/o. .	52,10	50,5	58,3	58,5	58,55	58,75

L'hexahydrate est stable à 37° et 40°. On obtient le tétrahydrate à 56°, 66° et 75°. A 90° on n'avait pas encore atteint exactement le dihydrate en 210 heures : à 110° il se décomposait très lentement ; le domaine de stabilité du dihydrate est certainement petit. Il n'est défini que d'une manière peu satisfaisante.

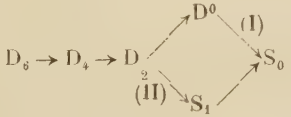
Les expériences, faites à 124°-144°-150°, fournissent un résultat inattendu ; elles conduisent au monohydrate du sulfate de magnésium. En réalité en 280 heures on était seule-

ment au voisinage du monohydrate (perte théorique 52,68) ; signalons que l'on rencontre des difficultés analogues pour obtenir ce même composé à partir du sulfate de magnésium heptahydraté.

Les essais faits entre 200° et 293° ont conduit au voisinage du sulfate anhydre ; dans le dernier on l'a pratiquement atteint.

Si nous revenons maintenant à la courbe de la figure 14 nous voyons que les paliers du tétrahydrate et du dihydrate n'ont été observés qu'à des températures où ces hydrates ne sont pas stables, on comprend qu'il ne s'agit pas dans ces conditions de paliers rigoureux et qu'ils se trouvent placés un peu trop haut.

Comme le monohydrate du sulfate de magnésium ne peut évidemment se produire à partir du dithionate de magnésium anhydre nous devons nécessairement envisager deux modes de décomposition :



(D pour dithionate, S pour sulfate)

III. — Nous avons toujours suivi la perte de poids au cours des expériences de longue durée en faisant des pesées espacées, généralement une pesée par jour. Ceci suffit pour tracer des courbes de pertes en fonction du temps ; jusqu'ici nous n'avons jamais donné ces courbes, la figure 15 reproduit cinq isothermes obtenues à partir de $S^2O^6Mg6H^2O$ en travaillant respectivement à 124°, 144°, 171°, 201° et 229°.

La disposition relative des isothermes 124° et 144_0 est normale ; l'élévation de température accélère beaucoup le phénomène. Les courbes de 201° et de 229° nous paraissent également s'accorder entre elles, mais il n'en est plus de même pour celles de 144° et 171°. En passant de 144° à 171° on voit que la perte de poids se fait plus rapidement au début, mais

beaucoup plus lentement par la suite. Pour observer une perte de 45 o o, par exemple, il faut 305 heures à 171°, tandis qu'il suffit de 105 heures à 144°.

Nous pensons que la décomposition se fait à 124° et à 144° suivant le mode II et à 201° et 229° suivant le mode I. Il est vraisemblable qu'il y a, à 171° superposition des deux modes. En comparant les isothermes on doit tenir compte qu'une

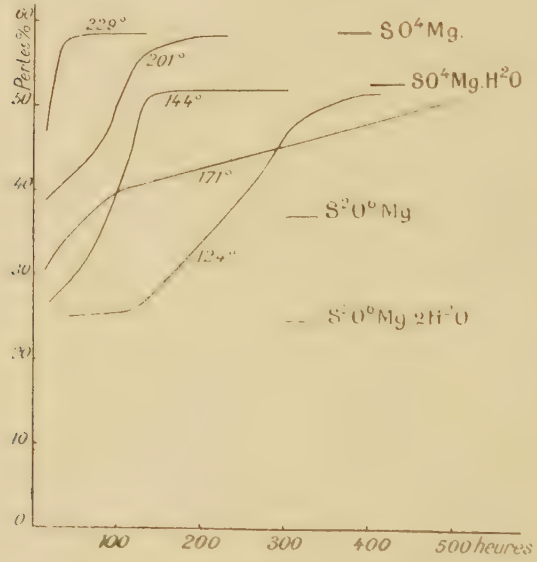


Fig. 15.

molécule de SO^2 est environ 3 fois 1 o plus lourde qu'une molécule de H^2O.

Si l'on examine maintenant sur la figure 15 le début des courbes de 201° et 229° on voit qu'elles semblent partir du point correspondant au dithionate anhydre Pour le vérifier nous avons refait des expériences à ces deux températures en suivant pas à pas le début du phénomène.

A 201° on observe d'abord une partie rectiligne jusqu'au

dihydrate que l'on atteint en 10 minutes environ, c'est-à-dire pendant l'inévitable période de chauffe. La perte de poids se produit ensuite plus lentement ; on n'observe ni brisure ni palier rigoureux, mais la perte devient très lente dès que l'on atteint la composition S^2O^6Mg.

A cette température il se produit donc successivement les deux réactions.

$$S^2O^6Mg6H^2O \rightarrow S^2O^6Mg + 6H^2O$$
$$S^2O^6Mg \rightarrow SO^2 + SO^4Mg$$

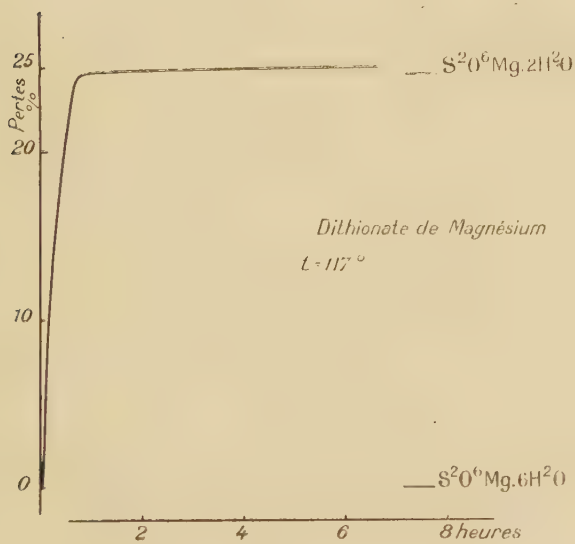


Fig. 16.

la première dure environ 2 heures et la seconde environ 200 heures. On a vérifié que la substance ne renfermait sensiblement pas de sulfate au moment où l'on atteignait la composition du dithionate anhydre.

A 228° les phénomènes étaient analogues ; la première réaction était complète en 25 minutes, on n'a pas observé de palier, mais une portion de courbe légèrement montante.

située un peu trop haut, le produit renfermait un peu de sulfate lorsque la perte de poids correspondait au dithionate anhydre. A cette température on a bien encore les mêmes réactions, mais la seconde commence avant que la première ne soit complètement terminée.

Les isothermes de 144° et 124° qui conduisent au sulfate monohydraté ont une forme qui fait penser qu'il y a eu d'abord passage par $S^2O^6Mg2H^2O$. Nous avons suivi attentivement le début du phénomène à une température un peu plus basse, 117°, et observé un bon palier (fig. 16) pour le dithionate dihydraté (perte : 24,75 o/o, théorie : 24,63 o/o) que nous n'avions pu caractériser jusqu'ici que d'une manière laissant à désirer. Ce dihydrate n'est pas stable dans les conditions de l'expérience; il se décompose très lentement.

IV. — Dans le vide phosphorique à la température du laboratoire l'hexahydrate a donné le tétrahydrate; le 2e jour la perte était de 12,25 o/o et le 7e de 12,35 o/o (théorie 12,31 o/o). Ensuite on a vu la déshydratation reprendre et l'on a obtenu le dihydrate; le 19e jour la perte était de 24,30 o/o et le 60e de 24,50 o/o (théorie 24,63 o/o).

En résumé la décomposition du dithionate de magnésium peut se faire suivant deux modes. Au total nous avons obtenu, à partir de l'hexahydrate bien connu, un tétrahydrate, un dihydrate, le sel anhydre (non stable), le sulfate de magnésium monohydraté et le sulfate anhydre. Le dihydrate avait déjà été obtenu par C. de Baat (9). Le dithionate anhydre et le tétrahydrate sont nouveaux; nouvelle également l'obtention de SO^4MgH^2O à partir du dithionate. Nous n'avons pas trouvé le trihydrate signalé par Tammann et Boehme (11).

Dithionate de zinc

Le dithionate de zinc n'est connu qu'à l'état d'hexahydrate obtenu par Heeren (2). Tammann et Boehme (11) ont observé que ce sel perd simultanément de l'eau et du gaz sulfureux à 122°-124°.

1. — Dans une première expérience nous avons chauffé ce sel depuis la température ordinaire jusqu'à 145° à la vitesse de 15° à l'heure et ensuite à la vitesse de 70° à l'heure jusqu'à 310°. La figure 17 donne les pertes de poids en fonction de la température; la courbe montre trois paliers. Le premier pour l'hexahydrate initial, le second, 119° à 200°, très légèrement incliné et situé un peu trop bas montre que la décom-

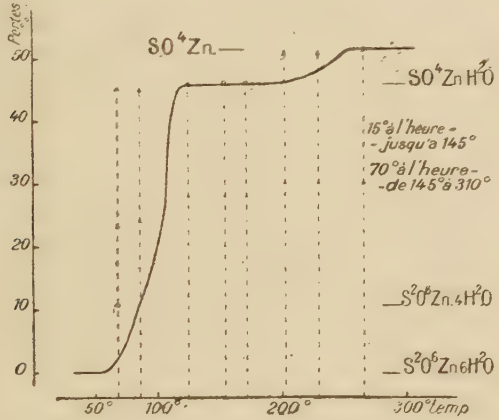


Fig. 17.

position du dithionate conduit d'abord au sulfate monohydraté. Avant de l'avoir atteint rigoureusement il se détruit à son tour et à partir de 250° on a un troisième palier correspondant sensiblement au sulfate anhydre. Dans cette expérience le dégagement de gaz sulfureux était net à partir de 100°.

Les résultats diffèrent nettement de ceux obtenus avec le dithionate de magnésium; nous avons fait une seconde expérience, de la température ordinaire à 95°, en élevant la température beaucoup plus lentement, 5° à l'heure. La courbe de la figure 18 montre, lorsqu'on la compare à celle de la figure 17, la grande influence de la vitesse de chauffe sur les phénomènes.

L'hexahydrate initial renfermait un excès d'eau de 0,5 o/o de son poids, il a perdu la majeure partie de cette eau dès le début de la chauffe ; le premier palier, 40° à 55°, correspond à $S^2O^6Zn6H^2O$ contenant encore 0,1 o/o d'eau, il s'agit vraisemblablement de l'eau renfermée dans les inclusions, eau qui ne part que lorsque la déshydratation produit la destruction des cristaux initiaux. Un second palier, 70° à 73°, indique l'existence de $S^2O^6Zn4H^2O$; il est placé trop haut (perte de 11,7 o/o au lieu de 10,80 o/o) mais ceci est normal car on

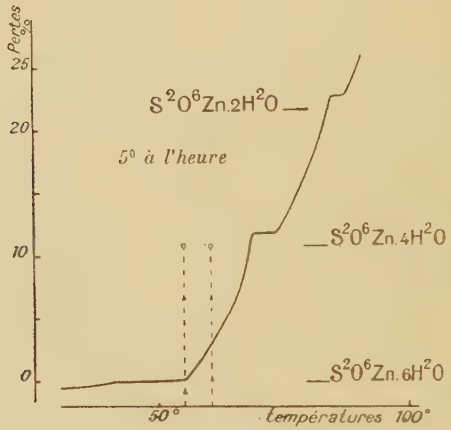


Fig. 18.

a perçu le dégagement de SO^2 dès 65° ; la réaction de déshydratation est accompagnée d'une réaction de décomposition beaucoup moins importante. Une partie faiblement inclinée, 85° à 87°, montre qu'il se produit un composé $S^2O^6Zn2H^2O$, cette partie de la courbe est naturellement située, elle aussi, trop haut (perte 22,7 environ au lieu de 21,60).

II. — Dans les expériences de longue durée faites à températures constantes dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 15° on a vu que l'hexahydrate était stable à 25°, 30°, 36° et 45°. A 55° et 62° on a obtenu le tétrahydrate (perte

théorique : 10,80). On s'est rapproché du sulfate de zinc monohydraté à 68°, 86° et 125° ; on l'a atteint à 154° et à 172° (perte théorique : 46,20 o/o). Dans les expériences faites à 203°, 229°, 266°, 292° on s'est rapproché du sulfate anhydre et d'autant plus que la température était plus élevée (perte théorique : 51,60 o/o).

Températures.	55°	62°	68°	86°	125°	154°	172°
Temps en h.	229	110	400	158	158	158	158
Pertes o/o. .	10,96	10,75	45,6	45,75	46,0	46,2	46,15
Températures.	203°	229°	266°	292°			
Temps en h.	158	158	158	158			
Pertes o/o. .	51,25	51,45	51,52	51,54			

On ne trouve donc pas le dithionate dihydraté comme forme stable dans les expériences de longue durée. Il n'apparaît pas non plus comme terme intermédiaire lorsque l'on trace les isothermes. Signalons que la courbe à 68° montre que l'on obtient d'abord le tétrahydrate ; on reste en palier pendant plus d'un jour.

III. — Pour caractériser $S^2O^6Zn2H^2O$ nous avons suivi pas à pas le début de la déshydratation à diverses températures. Nous avons obtenu un résultat assez net à 75° et à 77°5.

La courbe de la figure 19 montre qu'à 77°5 il y a d'abord perte de 2 molécules d'eau, puis encore de 2 molécules d'eau ; en 4 heures ces deux réactions sont pratiquement terminées ; on observe alors presque un palier (perte : 21,8 ; théorie : 21,60) ; en prolongeant l'expérience on voit que la perte reprend lentement. Le dihydrate n'est pas stable dans les conditions où on l'a obtenu.

Nous avons également obtenu le dihydrate en maintenant l'hexahydrate dans le vide sulfurique ou le vide phosphorique ; à la longue la décomposition commence, le produit renferme un peu de sulfate. Voici quelques nombres se rapportant au vide sulfurique : pertes : 21,40 ; 21,75 ; 22,25 o/o en 15, 112 heures et 50 jours.

En résumé on ne connaissait que l'hexahydrate du dithionate de zinc ; nous avons montré qu'il existe un tétrahydrate et un dihydrate (non stable). La décomposition conduit, suivant la température, à SO^4ZnH^2O ou à SO^4Zn.

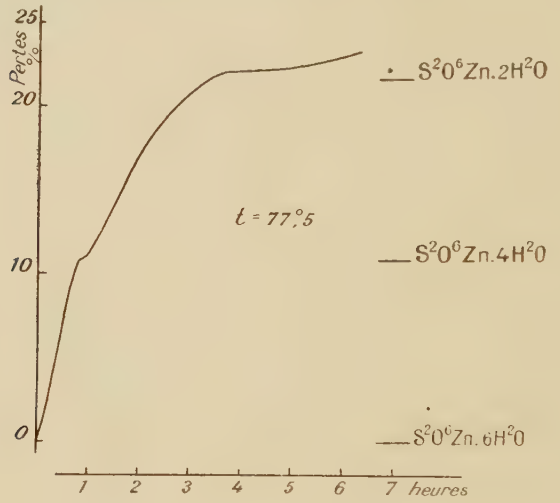


Fig. 19.

Dithionate de cadmium

On ne connaît pour le dithionate de cadmium qu'un hexahydrate qui a été obtenu d'abord par Topsöe (6).

Nous avons préparé ce corps par double décomposition entre le dithionate de baryum et le sulfate de cadmium. Les cristaux obtenus par évaporation à 40° ont été agités, avec l'eau-mère, à la température ordinaire.

I. — Dans une première expérience nous avons chauffé le produit à une vitesse de 15° à l'heure. La perte d'eau commence dès 34° ; de 45° à 55° on observe presque un palier pour une composition voisine de $S^2O^6Cd5,5H^2O$. La perte de poids devient ensuite rapide et la courbe (fig. 20) montre une inflexion entre 87° et 92° ; la composition est alors gros-

sièrement $S^2O^6Cd2H^2O$; peu après, à 95°, le dégagement de gaz sulfureux devient net. On atteint, à 134°, un palier que l'on a suivi jusqu'à 350°, il caractérise le sulfate de cadmium anhydre.

Le premier palier ne démontre pas l'existence d'un hydrate

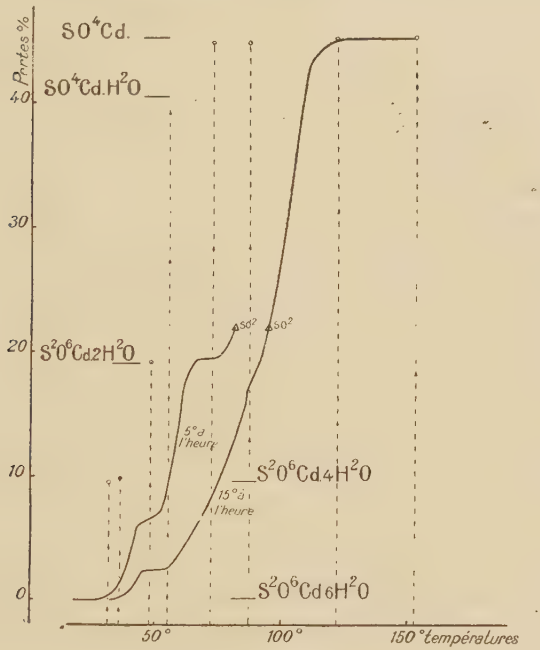


Fig. 20.

à 5,5 molécules d'eau, il est dû à une toute autre cause : à une fusion partielle. En examinant la substance en expérience bien au delà de 55° on voit qu'elle a pris un aspect glacé et que les grains se sont soudés.

Au début de l'expérience l'hexahydrate perd de l'eau et donne un nouvel hydrate mais avant que cette première réaction de déshydratation ne soit complète l'hexahydrate se décompose en une solution et en un nouvel hydrate. La solu-

tion pénètre dans la masse solide poreuse, la surface de contact avec l'atmosphère gazeuse diminue beaucoup ; il doit en outre se former assez rapidement une pellicule cristalline à la surface de la solution. On comprend que la déshydratation se ralentisse beaucoup pour ne reprendre nettement qu'à une température franchement plus élevée.

II. — Nous avons fait une seconde expérience avec une vitesse de chauffe trois fois plus faible, 5° à l'heure. Nous espérions donner ainsi à l'hexahydrate un temps suffisant pour qu'il se transforme entièrement en nouvel hydrate avant d'atteindre la température où se produit la fusion partielle.

La fusion s'est encore produite : la courbe (fig. 20) montre une partie peu inclinée comprise entre 43° et 52°, à ce moment l'hexahydrate a perdu 1,5 molécule d'eau au lieu de 0,5 molécule dans la première expérience. La perte devient plus rapide après 52° ; à 66° on observe un palier, puis la perte reprend d'abord très lentement puis s'accélère. On a arrêté l'expérience à 81° au moment où le dégagement de gaz sulfureux se faisait nettement sentir.

Le palier montre l'existence d'un dihydrate $S^2O^6Cd_2H^2O$. La perte observée est de 19,6 o/o tandis que la perte théorique n'est que de 18,94, la réaction principale est donc accompagnée d'une réaction perturbatrice.

III. — Dans une expérience de longue durée faite à 25° nous avons vu l'hexahydrate, placé dans le courant d'air saturé de vapeur d'eau à 15° absorber de l'eau, donner une solution, se dissoudre entièrement.

Dans deux expériences faites, l'une à 31°5, l'autre à 36° ; il n'y a pas eu de fusion partielle ; dans les deux cas on a obtenu un tétrahydrate et l'on a reconnu, en prolongeant les expériences, que ce nouvel hydrate était stable à ces deux températures (1).

(1) En opérant sur de l'hexahydrate mouillé par un peu d'eau, on a vu par analyse thermique que la fusion partielle se produit à 36°3.

On a retrouvé par refroidissement la même température, c'est la température de transition entre l'hexa et le tétrahydrate.

Sachant obtenir le tétrahydrate nous en avons chauffé un échantillon à la vitesse de 5° à l'heure. La courbe obtenue présente trois bons paliers (fig. 21) correspondant respectivement à $S^2O^6Cd4H^2O$ — $S^2O^6Cd2H^2O$ — SO^4Cd. La courbe est très régulière entre le deuxième et le troisième palier ; il n'y a aucune indication de l'intervention d'un composé

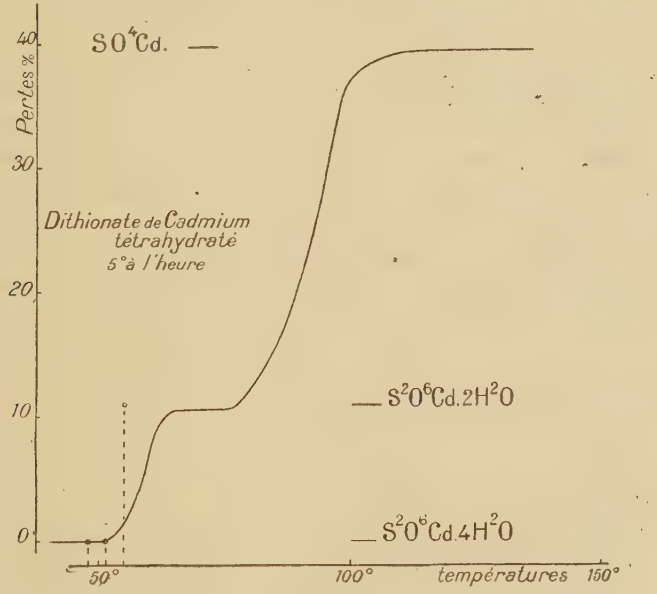


Fig. 21.

compris entre le dihydrate du dithionate et le sulfate de cadmium anhydre.

IV. — Examinons maintenant les expériences de longue durée faites à 48° et au-dessus.

On a fait deux expériences à 48°. Pour l'une on est parti du $4H^2O$, on a constaté que cet hydrate ne se décomposait pas. Pour l'autre on est parti du $6H^2O$, il y a eu fusion partielle, la déshydratation s'est faite lentement, on a dépassé le $4H^2O$ sans que la courbe des pertes présente de particularité,

finalement on a abouti au $2H^2O$. Il semble donc bien qu'il ne s'est pas fait de tétrahydrate dans cette seconde expérience.

Le $4H^2O$ est encore stable à 51°5; on a observé la constance de poids pendant 70 heures. A 55° il s'est déshydraté assez rapidement et on a atteint le dihydrate en 45 heures, il s'est conservé jusqu'à la fin de l'expérience qui a duré 190 heures. En partant de l'hexahydrate et travaillant à la même température on ne s'est pas arrêté au dihydrate qui ne paraît donc pas s'être formé dans cette expérience. La perte de poids, relativement rapide au début, se ralentit progressivement, la courbe présente un coude assez peu net pour une perte d'environ 30,5 o/o ; au delà la perte se fait avec une très grande lenteur. Nous avons fait durer l'expérience très longtemps dans l'espoir d'atteindre un palier mais la perte continuait toujours. Au bout de 60 jours on a interrompu et analysé le produit, il ne renfermait plus de dithionate, sa composition globale était $SO^4Cd1,24H^2O$, c'était donc un mélange de sulfates de cadmium dont l'un renfermait plus de 1,24 molécule d'eau.

Nous pensons que les constituants de ce mélange étaient SO^4CdH^2O et $SO^4Cd8/3H^2O$ pour les raisons suivantes : 1°) le sulfate monohydraté est stable dans les conditions de l'expérience ; 2°) la température de transition entre SO^4Cd $8/3H^2O$ et SO^4CdH^2O est mal connue mais certainement supérieure à 55° ; le $SO^4Cd8/3H^2O$ ne se détruit donc pas par fusion partielle ; 3°) à 55°, dans le courant d'air saturé de vapeur d'eau à 15°, le $SO^4Cd8/3H^2O$ se déshydrate lentement (1) et laisse un résidu de SO^4CdH^2O.

L'extrême lenteur avec laquelle le $SO^4Cd8/3H^2O$ se déshydrate dans l'expérience faite, à 55°, à partir de $S^2O^6Cd6H^2O$

(1) Le produit initial renfermait exactement 8/3 de molécules d'eau ; en 48 heures, 70 heures et 124 heures les pertes en molécules d'eau, étaient respectivement 1,56 ; 1,62 ; 1,62, la perte théorique, pour passer au monohydrate, étant 1,66.

est très probablement liée à la fusion partielle de ce dernier composé.

Les expériences faites à 72°, 87°, 122°, 153°, 230° à partir de $S^2O^6Cd6H^2O$ ont toutes conduit au sulfate de cadmium anhydre. Les pertes au bout de 300 heures étaient respectivement 44,78 ; 44,70 ; 45,09 : 45,12 ; 45;12 o/o (théorie 45,22).

En résumé nous avons montré qu'il existe en plus du dithionate de cadmium hexahydraté, un tétrahydrate et un dihydrate. L'étude des phénomènes de déshydratation est compliquée par la fusion partielle de l'hexahydrate qui se produit à 36°3 ; nous n'avons pu obtenir le tétrahydrate qu'en évitant cette fusion.

La formation d'une phase liquide favorise la décomposition avec perte de SO^2, au-dessous de 70° elle conduit au sulfate anhydre ; en travaillant plus bas, 55°, nous avons obtenu un mélange de sulfates dont les constituants sont très probablement $SO^4Cd8/3H^2O$ et SO^4CdH^2O.

Comparaison. Magnésium, zinc, cadmium

Les dithionates de magnésium, de zinc et de cadmium cristallisent dans les conditions ordinaires avec six molécules d'eau. Par déshydratation ils donnent des tétrahydrates et des dihydrates. Les trois tétrahydrates et les dihydrates de cadmium et de zinc sont nouveaux, ce dernier est non stable. On a également caractérisé le dithionate de magnésium anhydre comme forme non stable.

La décomposition faite à température élevée donne, comme on le sait, les sulfates anhydres ; on a pu obtenir à des températures moindres SO^4MgH^2O et SO^4ZnH^2O et dans le cas du cadmium un mélange de $3SO^4Cd8H^2O$ et de SO^4CdH^2O.

Comme dans le cas des métaux alcalino-terreux on peut remarquer que si dans les mêmes conditions expérimentales,

on substitue à un métal un métal de poids atomique plus élevé on obtient *finalement* un composé du même type ou un composé plus proche du sulfate anhydre.

Le tableau suivant illustre cette remarque (D pour dithionate, S pour sulfate, un indice pour le nombre de molécules d'eau) :

	Mg	Zn	Cd
32^0	D_6	D_6	D_4
55^0	D_4	D_4	D_2
75^0	D_4	S_1	S_0
90^0	D_2	S_1	S_0
125^0	S_1	S_1	S_0
210^0	S_0	S_0	S_0

Dithionate de manganèse

Le dithionate de manganèse a été obtenu par de Marignac (17) sous forme d'hexahydrate, il signale que les cristaux s'effleurissent à l'air et que le sel chauffé au rouge sombre laisse un résidu de sulfate anhydre. Kraut (14) a obtenu, par cristallisation spontanée des solutions, un trihydrate dont il donne les constantes cristallographiques.

I. — L'hexahydrate a été chauffé à la vitesse de 5° à l'heure. On voit sur la figure 22 que la déshydratation commence presque dès le début de l'expérience. De 45° à 62° on a sensiblement un palier qui montre l'existence d'un tétrahydrate. De 62° à 76° la perte se produit rapidement, de 76° à 105° on observe un second palier qui met en évidence un dihydrate. Peu après, on observe nettement le dégagement de gaz sulfureux ; vers 115° la courbe présente une légère inflexion dont nous n'avons pas vu l'explication. Un troisième et court palier a été observé entre 134° et 136° ; il montre que la décomposition du dithionate conduit d'abord au sulfate monohydraté. La température continuant à monter la perte de poids reprend, puis devient très lente dès 185°,

on est au voisinage du sulfate anhydre, on l'atteint à 205° et le poids reste ensuite invariable.

La courbe obtenue est très intéressante puisqu'elle montre l'existence entre $S^2O^6Mn6H^2O$ et SO^4Mn, de trois composés non signalés : $S^2O^6Mn4H^2O$, $S^2O^6Mn2H^2O$ et SO^4MnH^2O, mais la position des paliers est peu satisfaisante. Le premier est trop haut (perte 11,6, théorie 11,15 o/o), le second l'est également (perte 22,9, théorie 22,30 o/o), en

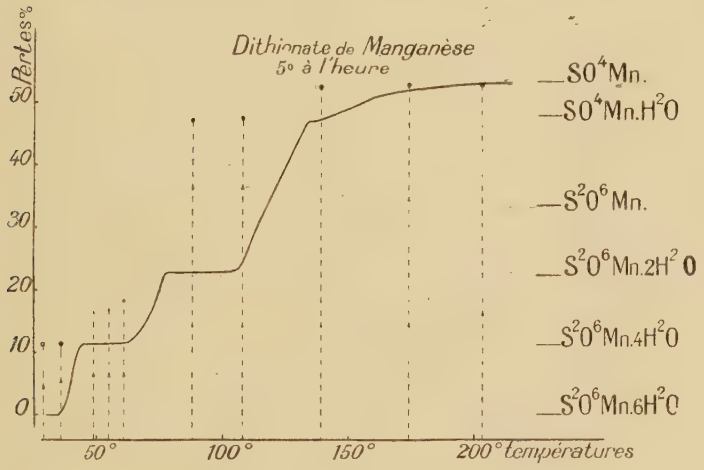


Fig. 22.

revanche le troisième est franchement trop bas (perte 46,7 o/o, théorie 47,69 o/o). Ceci montre que ce n'est que d'une manière approximative que les quatre réactions, avec pertes de $2H^2O$, $2H^2O$, SO^2 et H^2O, se passent successivement lorsque l'on chauffe à la vitesse de 5° à l'heure ; en réalité elles empiètent l'une sur l'autre.

II. — Nous avons fait un assez grand nombre d'expériences à températures constantes ; considérons d'abord celles qui ont eu une longue durée (les pesées étaient alors largement espacées et le tracé des courbes pertes-temps ne peut se faire parfois qu'avec incertitude).

L'hexahydrate ne s'est pas altéré à 25°. A 29° il se déshydrate et l'on atteint le tétrahydrate en 130 heures environ, à 35°5 on y arrive en 16 heures environ : à ces deux températures le tétrahydrate est stable.

Les expériences faites à 49°, 55° et 61° seront discutées plus loin. A 86° et à 108° on dépasse rapidement la composi-

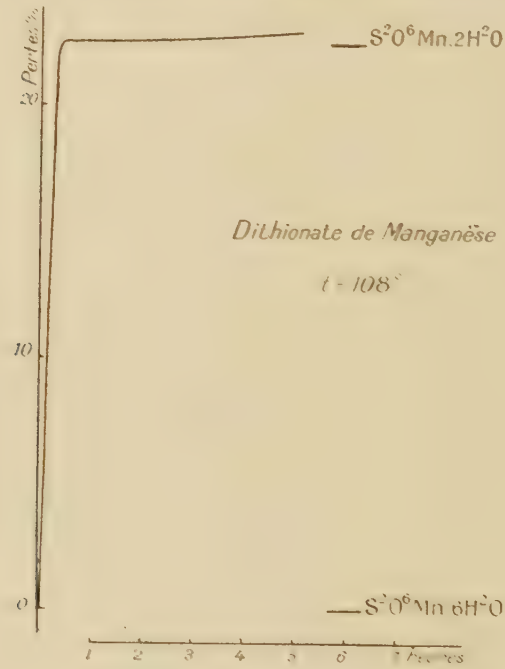


Fig. 23.

tion du dihydrate et on atteint très lentement une limite apparente. En 670 heures la perte était de 47,15 o o à 86° et 47,55 o o à 108° : la perte théorique pour le sulfate monohydraté étant de 47,69 o o, les compositions des produits étaient, en admettant qu'il ne restait que de l'eau en excès, $SO^4Mn_{1,09}H^2O$ et $SO^4Mn_{1,02}H^2O$.

En travaillant à 139°, 172°, 203°, 229°, 267° et 294° on

arrive assez rapidement (moins d'un jour) au voisinage du sulfate anhydre. En prolongeant la chauffe pendant 670 heures on a vu que si l'on n'atteignait pas rigoureusement le sulfate anhydre on s'en rapprochait d'autant plus que la température était plus élevée ; les quantités d'eau retenues éner-

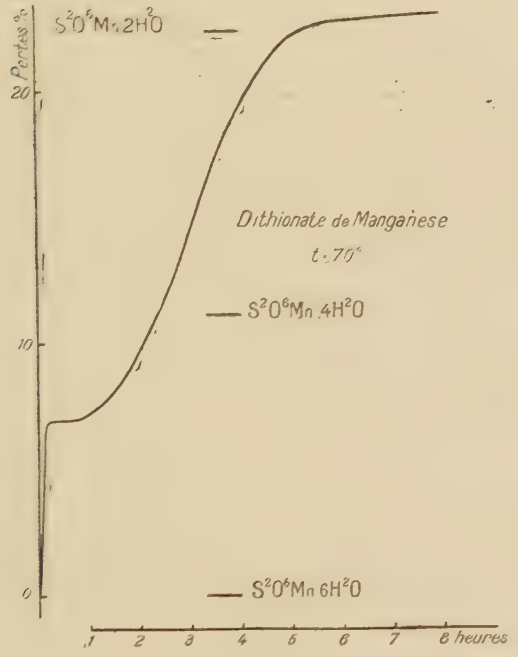


Fig. 24.

giquement étaient respectivement 0,13 ; 0,10 ; 0,08 ; 0,05 ; 0,03 moléc. d'eau.

III. — Pour trois expériences faites également à partir de l'hexahydrate nous avons suivi les phénomenes pas a pas.

A 108° on atteint en 25 minutes un palier (fig. 23) qui caractérise de maniere très nette le composé $S^2O^6Mn2H^2O$ (perte 22,5, théorie 22,30). Apres deux heures de palier on

voit la perte de poids reprendre d'une manière très lente. On a vu qu'à cette température on tendait vers SO^4MnH^2O.

A 70° on retrouve le palier du $2H^2O$ mais on ne l'atteint qu'au bout de 6 heures; la perte est alors de 22,80 o/o au lieu de 22,30 o/o, ce qui nous fait admettre qu'il y a eu antérieurement une légère perte de gaz sulfureux. La courbe (fig. 24) présente un palier que l'on atteint en 10 minutes, c'est-à-dire pendant l'inévitable période de chauffe, sa position correspond à $S^2O^6Mn4{,}73H^2O$.

A 60° on a observé également un palier ; il était irrégulier (composition moyenne $S^2O^6Mn4{,}7H^2O$).

L'examen des produits déshydratés a montré qu'il s'était produit une soudure entre les cristaux. Les paliers ne sont pas dus à l'intervention d'un nouvel hydrate, mais à une fusion partielle de l'hexahydrate ; le liquide formé enrobe les cristaux et la déshydratation se trouve considérablement ralentie. Une analyse thermique (courbe de réchauffement) nous a montré que cette température est voisine de 36°.

IV. — Nous avons dit, plus haut, avoir fait des expériences à 49°, 55° et 61° à partir de l'hexahydrate.

Elles ont duré respectivement 305, 504 et 256 heures. Si l'on suppose que les pertes de poids étaient dues uniquement à un départ d'eau les produits obtenus avaient les compositions : $S^2O^6Mn3{,}02H^2O$, $S^2O^6Mn2{,}87H^2O$ et $S^2O^6Mn2{,}65H^2O$. Etant donné que les pertes de poids devenaient très faibles vers la fin des expériences, surtout à 49° et à 55°, que d'autre part Kraut (14) a signalé avoir obtenu plusieurs fois le trihydrate par cristallisation spontanée des solutions aqueuses on est tenté d'admettre que cet hydrate a pris naissance dans nos expériences.

Si cette explication était exacte le produit obtenu à 49° serait un mélange de dithionates riche en trihydrate. L'analyse a montré qu'il s'agissait au contraire d'un mélange renfermant sensiblement 3 molécules de dithionate pour une molécule de sulfate. Il y avait donc eu une perte importante

de gaz sulfureux et il en était de même pour les produits obtenus à 55° et à 61°. A ces températures la forme stable du sulfate de manganèse, dans le courant d'air humide, est le monohydrate.

V. — Les expériences ont été faites à partir du tétrahydrate préalablement préparé par déshydratation de l'hexahydrate vers 35°.

A 50°, 55° et 59° le tétrahydrate est stable, on l'a maintenu 450 heures à ces températures sans observer de variation de poids.

A 63° le tétrahydrate perd lentement de l'eau, on a passé par la composition corrrespondant au trihydrate sans que la courbe présente aucune particularité ; lorsque l'on a cessé les mesures, au bout de la treizième heure, on était au voisinage du dihydrate.

VI. — Dans les mêmes conditions de température (température comprise entre 40° et 50°) il y a d'après ce qui précède perte de gaz sulfureux, c'est-à-dire décomposition du dithionate ou non, suivant que l'on part de $S^2O^6Mn6H^2O$ ou de $S^2O^6Mn4H^2O$.

Comme à ces températures l'hexahydrate fond partiellement c'est à la présence de la phase liquide qu'est due la décomposition en gaz sulfureux et sulfate. Le dithionate est moins stable en solution qu'à l'état solide.

VII. — Dans le vide phosphorique, à la température ordinaire, l'hexahydrate donne du dihydrate. Les pesées faites entre le 2e et le 7e jour ont été concordantes, la perte était de 22,35 o/o (théorie 22,30 o/o).

Le produit a ensuite perdu du poids très lentement, au bout de 60 jours la perte totale était de 27,95 o/o et le produit renfermait une forte proportion de sulfate.

En résumé, il existe pour le dithionate de manganèse outre l'hexahydrate connu, un tétrahydrate et un dihydrate. Kraut (14) avait décrit un trihydrate, nous ne l'avons pas

obtenu, peut-être s'agissait-il du tétrahydrate (1). L'étude des phénomènes de déshydratation et de décomposition est compliquée par la fusion partielle de l'hexahydrate, la formation de la phase liquide ralentit la déshydratation (apparence de palier) elle favorise la décomposition. Suivant la température, la décomposition conduit au sulfate anhydre ou au sulfate monohydraté.

Dithionate ferreux

I. — On trouve dans les travaux anciens d'assez nombreuses indications sur les hydrates du dithionate ferreux et sur leur décomposition.

Heeren (2) l'a obtenu sous forme de pentahydrate ; il dit qu'il se décompose par la chaleur en laissant un résidu de sulfate ferreux.

Topsöe (6) trouve au contraire que les cristaux, dont il donne une description, renferment 7 molécules d'eau et qu'ils en perdent une en présence de chlorure de calcium.

Klüss (8) obtient lui aussi des cristaux à 7 molécules d'eau, mais il constate qu'ils perdent 3 molécules d'eau sur le chlorure de calcium, il explique le désaccord par le fait que son dithionate était sous une forme plus divisée que celui de Topsöe. En chauffant à 200° il obtient le sulfate ferreux monohydraté jaune et à 300° il observe le départ de la dernière molécule d'eau et en même temps l'oxydation du résidu qui brunit.

Si les observations anciennes sont exactes on doit pouvoir obtenir successivement : $S^2O^6Fe7H^2O$, $S^2O^6Fe6H^2O$, $S^2O^6Fe5H^2O$, $S^2O^6Fe4H^2O$, SO^4FeH^2O, SO^4Fe.

---

(1) Kraut indique que la perte théorique pour passer de $S^2O^6Mn3H^2O$ à SO^4Mn est de 44,37 o/o, elle est de 43,89 o/o d'après les valeurs actuelles des poids atomiques. D'après les données expérimentales de Kraut, le calcul montre que la composition de son produit était $S^2O^6Mn3,43H^2O$.

II. — Nous avons préparé une solution de dithionate ferreux par double décomposition entre le sulfate ferreux et le dithionate de baryum. La solution a été évaporée entre 30° et 40°, puis les cristaux ont été agités, pendant longtemps, avec l'eau-mère à la température ordinaire. Le produit obtenu, après séchage sur plaque poreuse renfermait 7 molécules d'eau. Les expériences ont été faites, soit dans un courant d'azote, soit dans un courant de gaz carbonique saturé de vapeur d'eau à 15°.

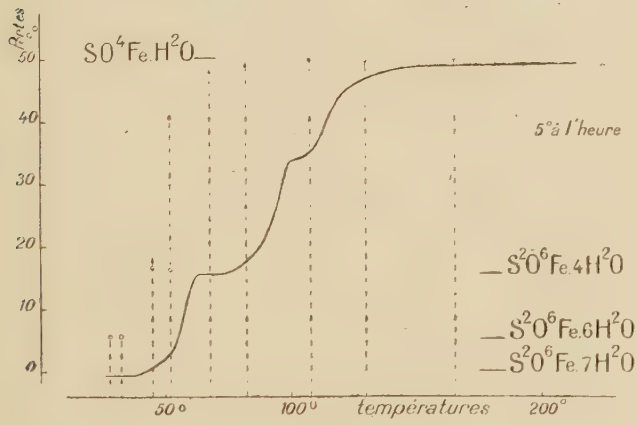


Fig. 25.

Dans un premier essai, on a chauffé l'heptahydrate à la vitesse de 5° à l'heure. La courbe obtenue (fig. 25) montre trois paliers et une partie peu inclinée comprise entre 100° et 102°. Le premier palier correspond à l'heptahydrate, le second, 65° à 69°, au tétrahydrate et le dernier au sulfate ferreux monohydraté. L'expérience n'a pas été poursuivie au delà de 270°.

La partie peu inclinée de la courbe montre qu'il intervient un nouveau composé compris entre $S^2O^6Fe4H^2O$ et SO^4FeH^2O; la perte de poids, 34,5 o/o environ, est comprise entre celles qui correspondraient à un dithionate anhydre (36,85 o. o) et

à un dithionate monohydraté (31,19 o/o), mais il y a lieu de remarquer que la perte de gaz sulfureux était sensible dès 93° et que ce n'est qu'environ une heure et demie après que l'on a atteint la partie peu inclinée de la courbe. Dans ces conditions il est possible, mais non certain, que le composé nouveau soit un dithionate monohydraté.

III. — Expériences à températures constantes. — Les expériences de longue durée, faites à 28° et à 32°5 ont conduit à l'hexahydrate qui n'apparaît pas sur la courbe à température croissante. En 350 heures les pertes 5,65 et 5,70 o/o

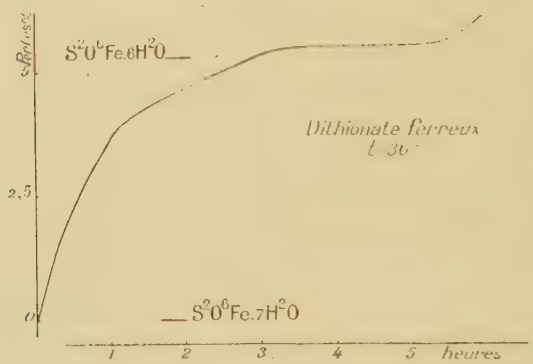


Fig. 26.

étaient un peu supérieures à la perte théorique 5,26 o/o. On a suivi le début du phénomène à 36°, la déshydratation se fait en 3 heures (fig. 26), puis l'on observe un assez bon palier pendant environ deux heures (perte 5,52, théorie 5,26) et la déshydratation reprend ensuite lentement.

Deux expériences, à 45° et à 52°, ont conduit à $S^2O^6Fe4H^2O$ (pertes 16,5 et 16,17, théorie 15,8 o/o) en environ 200 heures et 15 heures, mais cet hydrate n'est pas stable à ces températures. Au bout de 700 heures les pertes étaient respectivement de 18,33 o/o et de 41,0 o/o. Cette dernière perte est supérieure à celle qui correspondrait à un dithionate mono-

hydraté, 31,59 o/o, et même à un dithionate anhydre, 36,85 o/o. L'analyse du produit obtenu à 52° a montré qu'il était un mélange de sulfate et de dithionate et que, si l'on admet que le sulfate est à $1H^2O$, le dithionate est à $4H^2O$.

Les essais faits à 68°, 82°, 108°, 130° et 166° ont conduit au monohydrate ou au voisinage du monohydrate du sulfate ferreux. En 160 heures les pertes étaient :

36,45 ; 49,80 ; 50,05 ; 50,00 ; 50,30 (théorie 50,32).

On était pratiquement en palier, sauf pour l'essai à 68°, que l'on a fait durer 430 heures ; la perte était alors de 48,50 o/o.

IV. — Les expériences à température constante résumées

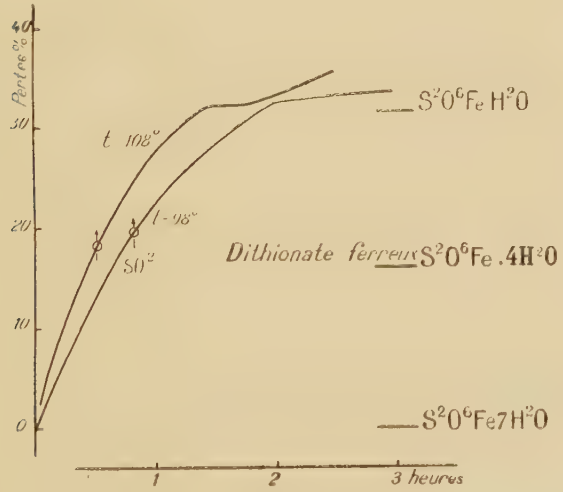


Fig. 27.

ci-dessus nous ont permis de caractériser, outre $S^2O^6Fe4H^2O$ et SO^4FeH^2O, l'hexahydrate du dithionate qui n'apparaissait pas sur la courbe à température croissante ; en revanche nous n'avons pas retrouvé le composé nouveau indiqué par cette courbe.

Nous avons essayé de le caractériser comme composé

intermédiaire, en suivant le phénomène pas à pas, à des températures relativement élevées où le terme final est SO^4FeH^2O.

L'isotherme à 98° (fig. 27) montre un changement de direction assez net lorsque la perte est de 32,5 o/o, donc voisine de celle qui correspondrait à $S^2O^6FeH^2O$ (31,59 o/o). A 108° la déshydratation est plus rapide, la courbe (fig. 27) présente un court palier pour une perte de 32,0 o/o.

On est tenté, d'après ces courbes, d'admettre l'existence de $S^2O^6FeH^2O$. Mais si l'on remarque que le départ de gaz sulfureux devient net peu après avoir dépassé la position du tétrahydrate (points marqués sur la figure 27) on peut craindre que la perte totale de SO^2 ne soit importante, autrement dit que la réaction de déshydratation ne soit profondément perturbée par la réaction de décomposition et que, dans ce cas, ce serait le dihydrate du dithionate qui interviendrait. Dans cette dernière hypothèse 23,6 o/o du dithionate serait déjà décomposé au moment où l'on atteint, à 108°, le très court palier et lorsque l'expérience a été interrompue (perte 35,6 o/o) la décomposition attendrait 38,2 o/o. Si, au contraire, le dithionate est à l'état de monohydrate dans le mélange final, le taux de décomposition n'était que de 21,4 o/o.

L'analyse faite pour trancher la question a montré que la décomposition avait porté sur 41,6 o/o du dithionate. Ce nombre ne se confond pas avec 38,2 o/o calculé à partir de la perte de poids en admettant que tout le sulfate soit à l'état de monohydrate, mais il s'écarte complètement de 21,4 o/o. Le dithionate se trouve donc dans le mélange à l'état de dihydrate.

V. — Pour nous rapprocher de $S^2O^6Fe2H^2O$ nous avons fait des essais en nous écartant de nos conditions habituelles de travail. Nous avons remplacé le courant de gaz carbonique saturé de vapeur d'eau à 15° par un courant de gaz carbonique sec. Cette substitution augmente la vitesse de

déshydratation ; elle ne paraît pas réduire la période pendant laquelle le départ de gaz sulfureux est faible. La figure 28 donne la courbe obtenue à 86°, elle présente un palier peu au-dessus de $S^2O^6Fe2H^2O$. D'après la perte, 27,4 o/o au lieu de 26,33 o/o, la décomposition en sulfate n'aurait porté que sur 4,6 o/o du dithionate. En prolongeant l'expérience on aurait évidemment abouti à SO^4FeH^2O, on l'a interrompue

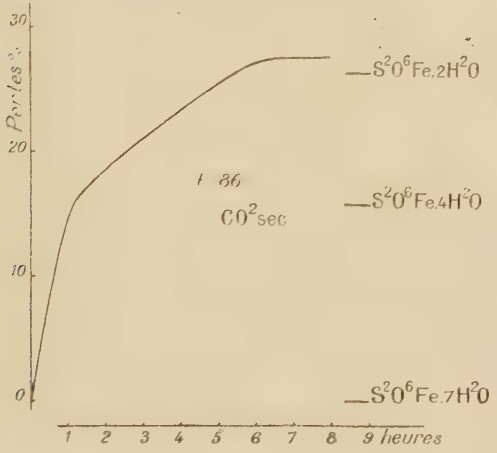


Fig. 28.

pour analyser le produit. D'après l'analyse la décomposition portait sur 5,3 o/o du dithionate.

Enfin nous avons obtenu, à la température ordinaire, le dihydrate exempt de sulfate en déshydratant le dithionate hexahydraté dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. La constance de poids a été obtenue à partir du 8e jour. Le palier correspond à la composition $S^2O^6Fe2,24H^2O$. Nous admettons que l'excédent d'eau est de l'eau d'adsorption car, en maintenant le produit à 95° dans un courant de CO^2 sec, on arrive à un palier correspondant presque exactement à $S^2O^6Fe2H^2O$.

Deux expériences faites à partir de $S^2O^6Fe2H^2O$, à 118° et à 128°, ont donné deux courbes qui ne montrent, comme on devait s'y attendre, aucune particularité au moment où l'on passe par la composition du monohydrate.

En définitive notre étude confirme l'existence de $S^2O^6Fe7H^2O$, $S^2O^6Fe6H^2O$, $S^2O^6Fe4H^2O$ et l'obtention de SO^4FeH^2O par décomposition du dithionate. Nous n'avons pas retrouvé le pentahydrate signalé par Heeren (2). Un nouvel hydrate, $S^2O^6Fe2H^2O$, se forme à chaud, dans des conditions où il n'est pas stable, en même temps que SO^4FeH^2O ; on l'a préparé à froid dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Dithionate de cobalt

I. — Le dithionate de cobalt a été obtenu par Heeren (2) sous forme d'hexahydrate. Le sel obtenu par Topsöe (6) renfermait au contraire 8 molécules d'eau et en perdait deux sur l'acide sulfurique.

Klüss (8) obtient aussi l'octohydrate mais il observe qu'il perd sur l'acide sulfurique, non pas deux, mais quatre molécules d'eau. D'autre part Klüss obtient l'hexahydrate par précipitation par l'alcool. On sait en outre que la décomposition du dithionate par la chaleur laisse un résidu de sulfate de cobalt anhydre.

Nous avons préparé une solution de dithionate de cobalt par double décomposition entre des quantités calculées de dithionate de baryum et de sulfate de cobalt.

La cristallisation troublée a été faite par évaporation dans le vide vers 40°, puis par refroidissement avec agitation jusqu'à la température du laboratoire. Le sel, très bien cristallisé, renfermait 8 molécules d'eau.

II. — Les expériences à température régulièrement croissante ont été faites dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 15°.

Dans une première expérience la vitesse de chauffe était de 15° à l'heure ; la courbe des pertes de poids en fonction de la température, que nous ne reproduisons pas, présente trois points d'inflexion, puis deux paliers ou presque. Le second palier commence à 305° et il a été suivi jusqu'à 350° ; les pertes de 57,1 o/o à 57,3 o/o montrent qu'il correspond au sulfate de cobalt anhydre.

Le premier palier s'étend de 136° à 252°, la perte variant de 51,30 à 52,24 o/o montre que la décomposition du dithio-

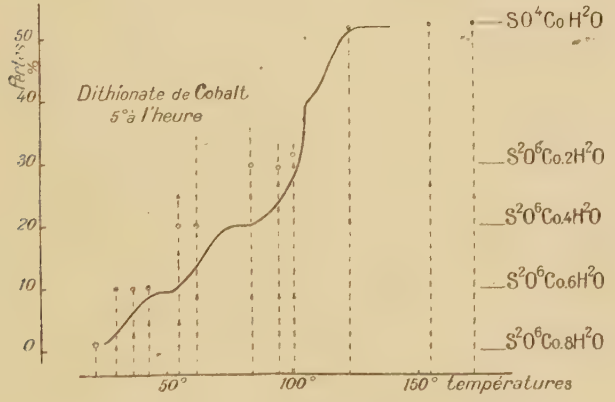


Fig. 29.

nate à température pas trop élevée conduit au sulfate de cobalt monohydraté (perte théorique 52,36 o/o).

Les trois inflexions montrent qu'il intervient trois composés compris entre $S^2O^6Co8H^2O$ et SO^4CoH^2O, mais elles ne sont pas assez nettes pour que l'on puisse préciser la nature de ces composés.

Pour obtenir des résultats plus nets nous avons fait une seconde expérience où la température s'élevait bien plus lentement ; 5° à l'heure. On voit sur la courbe (fig. 29) que la déshydratation de l'octohydrate commence dès le début de l'expérience (25°). Une inflexion très nette (température 50°,

perte 9,7 o/o) correspond à l'hexahydrate (perte théorique 9,92 o/o). De 75° à 82° un palier met en évidence le tétrahydrate ; la perte observée est de 20,2 o/o, la perte théorique 19,84 o/o. La perte de poids reprend ensuite et devient très rapide en même temps que l'on perçoit nettement la perte de gaz sulfureux, puis la courbe présente une inflexion pour une position voisine du dithionate anhydre, mais il ne peut s'agir de ce corps puisqu'en continuant l'expérience on observe, à partir de 125°, un palier qui correspond sensiblement au sulfate monohydraté. L'existence d'un dithionate renfermant moins de quatre molécules d'eau et au moins une molécule est probable.

III. — La déshydratation et la décomposition ont été étudiées à températures constantes, dans le courant d'air humide, les pesées étaient largement espacées.

A 19°5, on a vu l'octohydrate absorber lentement de l'eau et finalement se dissoudre complètement. A 23° $S^2O^6Co8H^2O$ est stable. On a obtenu l'hexahydrate à 30°, 37° et 43° ; aux deux premières températures il était stable, à 43° il se déshydratait très lentement. Le tétrahydrate a été obtenu à 55°, le poids était exactement le même à la 24e et à la 48e heure, la perte correspondait exactement à la perte théorique. En prolongeant l'expérience la déshydratation reprenait lentement. A 62° les phénomènes étaient analogues, mais plus rapides.

Nous indiquerons plus loin les résultats obtenus à 84°, 95° et 101°.

En travaillant à 123°, 155° et 172° les phénomènes de déshydratation et de décomposition sont rapides et dès le premier jour on est au voisinage du sulfate monohydraté, mais ensuite les phénomènes sont extrêmement lents. Au bout de 315 heures les pertes totales étaient 51,60; 51,94; 52,05 tandis que la perte théorique, correspondant à SO^4CoH^2O, est de 52,36 o/o.

Dans les expériences faites à 204°, 229°, 269° et 290° on est arrivé rapidement au voisinage du sulfate de cobalt anhydre ;

en les faisant durer 315 heures on a atteint ce sulfate (Les pertes étaient respectivement 57,27 ; 57,26 ; 57,25 ; 57,29 o/o ; la perte théorique 57,32 o/o).

IV. — On a suivi les phénomènes pas à pas à 84°, 95° et 101° dans le but de caractériser le dithionate hydraté dont l'existence paraissait presque certaine d'après les expériences à

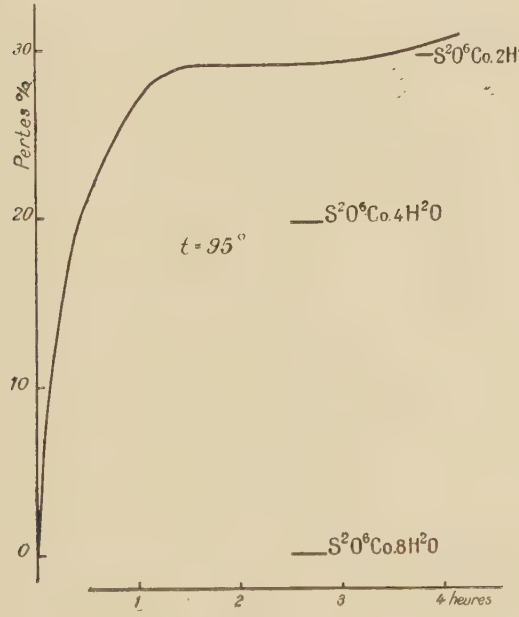


Fig. 30.

température croissante. Le résultat le plus net à été obtenu à 95°. La courbe (fig. 30) montre un changement de vitesse au passage par le tétrahydrate, puis un palier, qui est atteint en 1 h. 50 et qui dure environ 30 m. La perte, 29,3 o/o, est voisine de celle qui correspond au dithionate $S^2O^6Co_2H^2O$ (29,76 o/o). En prolongeant l'expérience on voit que la perte reprend lentement et continue à peu près proportionnellement au temps.

A température plus haute, 101°, les phénomènes sont analogues. Il y a encore un palier, mais il ne dure que 10 minutes et il est situé trop haut (perte 31,25 o/o) ce qui s'explique par un dégagement de gaz sulfureux qui a été nettement perçu peu de temps avant d'atteindre le palier.

A température plus basse, 84°, on a mis beaucoup plus de temps à atteindre la composition du dihydrate (4 h. 30); la courbe présente à ce moment un point d'inflexion à tangente presque horizontale, elle se relève ensuite un peu plus rapidement.

On voit qu'on a obtenu $S^2O^6Co2H^2O$ en profitant du retard avec lequel s'effectue la perte de gaz sulfureux. A température convenable la réaction de déshydratation est assez rapide pour être complète avant que ne commence la réaction de décomposition.

V. — En opérant, à la température ordinaire, dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, on a obtenu le tétrahydrate en moins de 2 jours. Ensuite le produit diminue de poids très lentement. En le reprenant au bout de 60 jours on a vu que la perte totale, 29,95 o/o, était un peu supérieure à celle correspondant au dihydrate, 29,76 o/o, et que le produit renfermait une petite quantité de sulfate.

En résumé on a caractérisé les hydrates à $8H^2O$, $6H^2O$, $4H^2O$ et $2H^2O$ du dithionate de cobalt ; le dernier hydrate est nouveau. On a reconnu que la décomposition du dithionate donnait, suivant la température, soit du sulfate anhydre, ce qui était signalé, soit du sulfate monohydraté.

Dithionate de nickel.

I. — Le dithionate de nickel a été obtenu, par Rammelsberg (3), il n'est connu que sous forme d'hexahydrate. C'est cet hydrate que nous avons obtenu en faisant cristalliser à la température ordinaire une solution préparée par double décomposition entre S^2O^6Ba et SO^4Ni.

Une expérience a été faite en élevant régulièrement la température de 15° par heure. La courbe des pertes de poids (figure 31), débute par un palier d'environ 3 heures correspondant à l'hexahydrate initial. Après une période de déshydratation rapide, la courbe présente une inflexion nette qui correspond sensiblement à la composition d'un tétrahydrate, vers 112° la déshydratation redevient rapide ; on perçoit nettement le dégagement de gaz sulfureux à partir de 140°. De

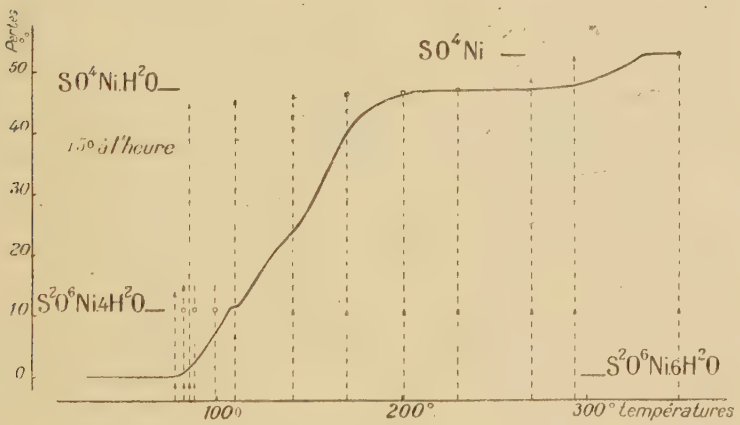


Fig. 31.

208° à 285° on observe un palier qui correspond au monohydrate du sulfate de nickel. Un dernier palier se rapporte au sulfate anhydre.

Les irrégularités de la courbe entre 112° et 208° montrent qu'il intervient, en plus des corps énumérés ci-dessus, au moins un autre composé.

II. Des expériences de longue durée faites à températures constantes et comme la précédente dans un courant d'air humide (saturé à 15°) nous renseignent sur la stabilité des divers composés.

L'hexahydrate est déliquescent à 17°5 et l'on obtient finalement une solution ; à 29° et à 75° il est parfaitement stable.

Il s'effleurit à 77° et à 82° et l'on a vu, en prolongeant suffisamment les expériences, 340 heures à 77° et 100 heures à 82°, que les pertes devenaient nettement supérieures à celle qui aurait correspondu au tétrahydrate, cet hydrate ne semble donc pas avoir de domaine de stabilité.

Aux températures de 85°, 110°, 141°, 170°, 201° et 229° les expériences ayant duré 220 heures les pertes étaient : 44,6 ; 45,5 ; 46,2 ; 46,1 ; 46,5 ; 46,95 o/o et l'on avait l'impression, sauf à la première température, d'avoir atteint des paliers. On était au voisinage du sulfate monohydraté qui correspond à une perte théorique de 47,14 o/o (Des expériences analogues, faites à partir de l'hexahydrate du sulfate de nickel, nous ont montré que le monohydrate retient énergiquement un excès d'eau).

En travaillant à 270° et à 293° on dépassait franchement le sulfate monohydraté dès le premier jour et la déshydratation se poursuivait ensuite lentement. A 350° l'anhydre a été obtenu aisément.

III. — Nous avons suivi pas à pas, à des températures

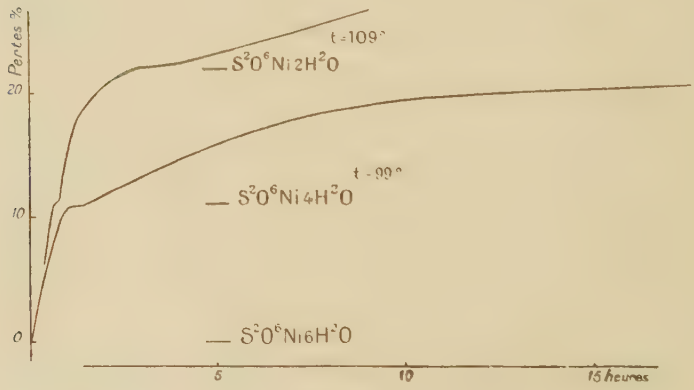


Fig. 32.

comprises entre 87° et 127°, le début des réactions qui conduisent finalement au sulfate monohydraté, dans le but de

mieux caractériser le tétrahydrate et de reconnaître la nature du composé qui entraîne les irrégularités de la courbe à température croissante.

A 87° on a atteint, en 6 heures, un palier qui a duré 2 h. 30 et qui correspondait au tétrahydrate, ensuite la perte de poids a repris lentement. A 99° le palier est plus court (fig. 32), mais il est atteint plus rapidement. A 105°, 109°, 119° il n'y a plus de palier mais une brisure qui s'atténue lorsque l'on élève la température. A 127° la brisure a disparu.

Les courbes de 105°, 109°, 119° et 127° présentent, en outre un changement de direction ou un crochet pour une composition qui n'est pas constante, mais assez voisine de $S^2O^6Ni2H^2O$, pour montrer que c'est cet hydrate qui inter-

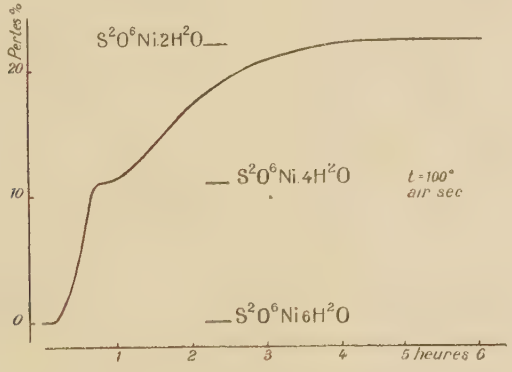


Fig. 33.

vient. La courbe la plus nette est celle de 109° (fig. 32), l'inflexion correspond à une perte de 22,9 o/o au lieu de 22,04 o/o, ce qui montre que la réaction :

$$S^2O^6Ni2H^2O \rightarrow SO^4NiH^2O + H^2O + SO^2$$

a commencé avant que la précédente :

$$S^2O^6Ni4H^2O \rightarrow S^2O^6Ni2H^2O + 2H^2O$$

ne soit complètement terminée.

température ordinaire, 15°, et l'on a laissé les cristaux en contact avec l'eau-mère pendant une journée en agitant fréquemment.

Les premières expériences, faites à partir des cristaux, ont fourni des résultats qu'il a été impossible d'interpréter. Cela tient à ce que le sel décrépite fortement aux températures supérieures à 100°. Une partie de la substance était projetée hors de la nacelle à bords peu élevés que l'on employait comme d'habitude. Dans les essais ultérieurs, la nacelle a été remplacée par un très petit ballon que l'on suspendait au plateau de la balance.

On a chauffé le sel depuis 80° jusqu'à 144° à une vitesse de 5° à l'heure. Le produit perd immédiatement du poids, puis on observe un palier entre 83° et 87° (fig. 34); la perte reprend ensuite rapidement, le dégagement de gaz sulfureux est perçu nettement à partir de 110°, au delà de 130° on observe un second palier.

A l'aide des valeurs des pertes correspondant aux deux paliers, on voit aisément que le produit initial est du tétrahydrate humide (0,78 o/o d'humidité); le premier palier correspond au tétrahydrate sec, le second au sulfate de cuivre monohydraté. En chauffant franchement le produit on observe une perte de poids qui correspond bien à la transformation en sulfate anhydre.

La courbe entre 87° et 130° n'est pas absolument régulière (ceci se voit surtout sur la courbe originale à grande échelle) mais les irrégularités ne nous paraissent pas suffisantes pour établir que le passage de $S^2O^6Cu4H^2O$ à SO^4CuH^2O ne se fait pas directement.

III. — Quelques expériences ont été faites à températures constantes. A 80° l'humidité part en 45 minutes, puis un palier de 1 h. 20 correspond à $S^2O^6Cu4H^2O$; la perte de poids reprend ensuite très lentement. A 94° on a eu presque un palier pour le tétrahydrate, puis une perte presque linéaire que l'on a suivie, 6 heures, jusqu'à la composition du

dithionate anhydre. La courbe pour 100° (fig. 35), suivie jusqu'au voisinage du sulfate monohydraté, est très régulière ; il en est de même de celle à 129° où l'on a atteint le sulfate monohydraté en 2 h. 40.

Au total les courbes n'indiquent pas l'intervention d'un composé intermédiaire.

Signalons d'autre part que le tétrahydrate initial, placé à

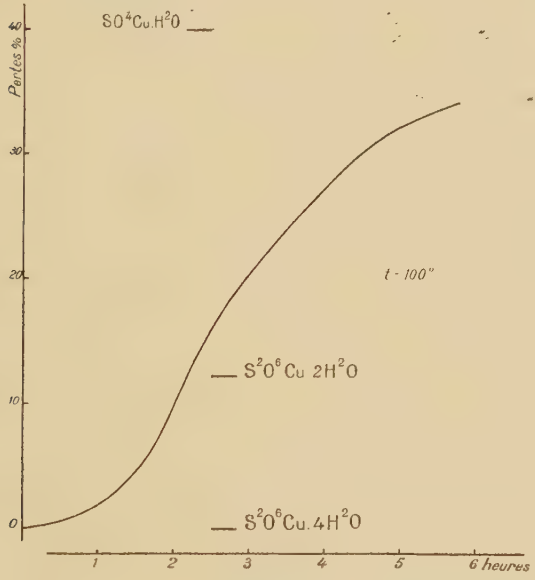


Fig. 35.

la température ordinaire, dans le vide en présence d'acide sulfurique, perd lentement son excès d'eau, mais ne paraît pas le perdre totalement ; au bout de 50 jours il en restait encore 0,14 o/o.

Au vide phosphorique la perte de poids était très faible au bout de 20 jours, mais au 60e elle atteignait 11 o/o. Le produit s'était décomposé, il renfermait une quantité importante de sulfate.

IV. — Le cuivre est le seul métal de la série magnésienne pour lequel nous n'avons pas réussi à montrer l'existence d'un dihydrate au moyen des courbes de pertes de poids en fonction du temps. On peut supposer que cet hydrate existe, mais qu'il est beaucoup moins stable que les dihydrates des autres métaux de la série magnésienne. Dans ce cas on peut espérer qu'il existe, dans les mélanges incomplètement décomposés, en quantité suffisante pour que l'on puisse le mettre en évidence.

Dans le tableau ci-dessous nous donnons le résultat des expériences faites en chauffant le tétrahydrate à des températures où l'on obtiendrait du sulfate de cuivre monohydraté en prolongeant suffisamment la chauffe. On a fait au contraire des chauffes relativement courtes de manière à n'avoir qu'une décomposition partielle.

On déterminait le dithionate contenu dans le produit final en le chauffant, dans un tube en « Pyrex », vers 400° et dosant le SO^2 qui se dégageait :

N° d'ordre		Températures	Durées	Pertes o/o	Pourcentages du dithionate non décomposé	N
1	Air humide	90°	72 h.	28,8	27,1	4,1
2	Air humide	108°	1 h. 30 m.	8,8	78,2	4,0
3	Air sec	110°	1 h. 20 m.	12,2	70,4	3,9
4	Air sec	100°	2 h. 40 m.	14,1	67,6	3,7
5	Air humide	107°	2 h. 50 m.	19,65	56,7	3,3
6	Air humide	103°	4 h. 45 m.	25,85	41,1	3,1
7	Air humide	108°	4 h. 20 m.	31,45	29,4	2,2
8	Air sec	108°	4 h. 30 m.	32,55	26,4	2,1

On a traduit graphiquement les résultats en portant les pertes de poids en ordonnées et les pourcentages de dithionate restant en abscisses (fig. 36).

Il existe nécessairement un dithionate renfermant moins

de $4H^2O$, car dans le cas contraire tous les produits seraient des mélanges de SO^4CuH^2O et de $S^2O^6Cu4H^2O$, tous les points seraient sur la droite S_1D_4. On ne peut admettre que l'hydrate moins riche soit $3H^2O$ car tous les points ne seraient pas à l'intérieur du triangle $S_1D_4D_3$. Aucun point n'étant à l'extérieur du triangle $S_1D_4D_2$ nous admettrons que le nouvel hydrate, dont l'existence vient d'être mise en évidence, renferme $2H^2O$.

On pourrait supposer qu'il ne renferme qu'une seule molé-

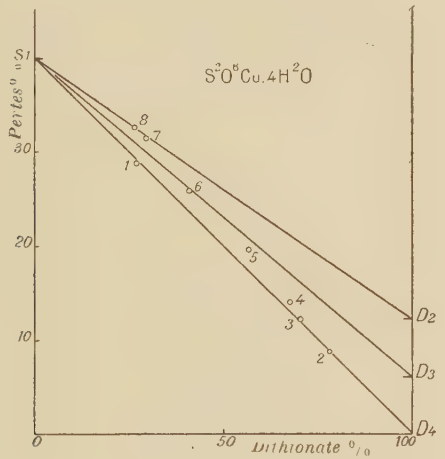


Fig. 36.

cule d'eau, mais cette hypothèse est peu vraisemblable puisque nous n'avons trouvé aucun monohydrate pour les autres métaux de la série magnésienne. Il ne peut être question de dithionate anhydre car ce corps ne pourrait donner ensuite SO^4CuH^2O.

L'expérience à 90° a fourni un mélange de D_4 et de S_1 (point 1). Les autres expériences, faites de 100° à 110°, semblent comparables ; au cours de la décomposition le dithionate est d'abord presque uniquement à l'état de tétrahydrate (points 2, 3), puis on a simultanément du tétra et du di

(points 4, 5, 6), le tétra disparaît pratiquement bien avant que la décomposition ne soit complète.

La dernière colonne du tableau donne, en molécules, le degré d'hydratation global du dithionate.

V. — Nous avons rappelé plus haut qu'un pentahydrate du dithionate cuivrique a été signalé par plusieurs auteurs. Nous avons essayé de l'obtenir.

En refroidissant à 0° une pâte de tétrahydrate et d'eau, on a obtenu des germes d'un hydrate riche. Ayant des germes on a fait des analyses thermiques en partant de tétrahydrate et d'eau et agitant constamment. On a observé un palier à 25°7 par refroidissement et à 26°2 par réchauffement. Le point de transition entre le tétrahydrate et l'hydrate riche est donc voisin de 26°.

Pour préparer l'hydrate riche on est parti d'eau et de tétrahydrate, on a refroidi à 0°, ajouté des germes, agité, laissé réchauffer à 22° et agité à cette température pendant 24 heures pour avoir l'équilibre. Le sel séparé de sa solution a été séché entre plaques poreuses. On a déterminé l'hydratation en chauffant à 320° pour convertir en sulfate anhydre, toutes précautions étant prises pour éviter les projections. On a vu ainsi que trois échantillons, séchés respectivement 20 minutes, 1 heure et 4 heures entre plaques poreuses, renfermaient 6,08 ; 6,03 et 5,97 molécules d'eau.

L'hydrate riche que nous avons obtenu est donc un hexahydrate. Les solutions restent facilement et très longtemps sursaturées en absence de germes du $6H^2O$; on remarquera que dans la préparation du tétrahydrate le $6H^2O$ ne s'est pas formé pendant la journée où le $4H^2O$ a été agité avec son eau-mère.

Dans le courant d'air saturé de vapeur d'eau à 15° l'hexahydrate maintenu à 19° est déliquescent, on obtient finalement une solution. A 21° et à 22°5, il s'est conservé sans altération. A 24°5, il perd de l'eau lentement et régulièrement et

l'on arrive en 150 heures au tétrahydrate (perte 10,78 o/o, théorie 10,86 o/o).

Dans un courant d'air sec à 23° la déshydratation est beaucoup plus rapide. La courbe des pertes est parfaitement régulière et l'on atteint en 5 heures un palier qui correspond encore au tétrahydrate.

En résumé, le dithionate cuivrique peut exister sous forme d'hexahydrate, de tétrahydrate et de dihydrate. L'hexahydrate et le dihydrate sont nouveaux. Le dihydrate est moins stable que pour les autres métaux de la série magnésienne, on n'a pas pu l'isoler, mais on a montré sa présence dans les produits de décomposition du tétrahydrate.

Nous ne croyons pas à l'existence du pentahydrate, car nous avons toujours observé le passage direct de $S^2O^6Cu6H^2O$ à $S^2O^6Cu4H^2O$ et que d'autre part il n'existe aucun dithionate ayant ce degré d'hydratation. Nous pensons que les divers auteurs qui ont signalé le $5H^2O$ avaient en réalité entre les mains le $6H^2O$.

La décomposition du dithionate donne le sulfate ; nous avons montré que si la température n'est pas trop élevée le sulfate est sous forme de monohydrate.

Comparaisons entre les dithionates de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre et de zinc

Les dithionates de manganèse, de nickel, de cuivre et de zinc cristallisent au voisinage de la température ordinaire avec six molécules d'eau. Par contre le dithionate de cobalt est à l'état d'octohydrate et le dithionate ferreux renferme sept molécules d'eau, mais, par déshydratation de ces deux derniers corps, on obtient aussi des hexahydrates. Pour le cuivre l'hexahydrate est la forme stable, mais on obtient plus facilement le tétrahydrate ; le point de transition entre les deux formes est à 26°.

Tous les hexahydrates donnent, par déshydratation dans l'air humide saturé à 15°, les mêmes composés : tétrahydrates et dihydrates.

Pour les hexahydrates le domaine de stabilité augmente régulièrement du manganèse au nickel ; le sel de manganèse se déshydrate déjà à 29°, tandis que celui de nickel est encore parfaitement stable à 75°. En passant du nickel au cuivre l'hexahydrate devient beaucoup moins stable. La stabilité augmente de nouveau en passant au zinc, dont l'hexahydrate subsiste encore à 45°. Il semble donc que les dithionates hexahydratés des métaux cités dans l'ordre des nombres atomiques croissants se partagent en deux groupes : Mn, Fe, Co, Ni et Cu, Zn. La coupure correspond au passage, d'un côté à l'autre du tableau périodique, des éléments.

Pour les tétrahydrates le phénomène est analogue, mais de sens inverse. Le sel de manganèse est stable dans un assez grand intervalle de température (on l'a obtenu à 30° et à 60°), par contre les composés correspondants du fer et du cobalt ne s'obtiennent qu'à des températures un peu plus élevées, où ils commencent à se décomposer lentement. Celui du nickel se décompose assez rapidement. En passant au cuivre on retrouve un tétrahydrate bien plus stable qui rappelle celui du manganèse par son domaine situé relativement bas et assez étendu. Le sel correspondant du zinc ne s'obtient qu'à des températures un peu plus élevées et son domaine est petit.

Dans les conditions expérimentales employées aucun dihydrate ne paraît avoir de domaine de stabilité. On a réussi cependant à les caractériser tous comme termes transitoires. Le plus facile à obtenir est celui de manganèse ; viennent ensuite ceux du cobalt et du zinc qui ont pu, également, être obtenus dans un état de pureté suffisante. Ceux du fer et du nickel sont d'obtention délicate. Quant au dihydrate du dithionate de cuivre il est particulièrement fragile ; on a seu-

lement pu montrer, d'une manière indirecte, sa présence dans des mélanges en voie de décomposition.

La décomposition qui conduit aux sulfates est facile (elle se fait souvent au-dessous de 100°) ; on a pu, dans tous les cas, par chauffe suffisamment modérée, obtenir le sulfate sous forme de monohydrate. De tous ces monohydrates c'est celui du manganèse qui se déshydrate le plus facilement et celui du nickel qui résiste le mieux (il est stable à 230°).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'étude de la déshydratation et de la décomposition des dithionates a porté sur les sels alcalins (Na, Li, NH^4) ; alcalino-terreux (Ba, Sr, Ca), sur ceux du plomb et de l'aluminium. On a étudié également les dithionates de métaux de la série magnésienne fonctionnant comme bivalents : Mg, Zn, Cd — Mn, Fe, Co, Ni, Cu.

Dans chaque cas le point de départ a été l'hydrate obtenu par cristallisation au voisinage de la température ordinaire, et la déshydratation, ainsi que la décomposition, ont été réalisées dans un courant d'air d'humidité constante (saturé à à 15°).

On a employé systématiquement plusieurs méthodes : I. Expériences de longue durée faites à une série de températures constantes. II. Expériences relativement courtes faites elles aussi à températures constantes, mais où l'on suivait les phénomènes pas à pas. III. Expériences à température linéairement croissante en fonction du temps.

Si les phénomènes étaient rapides il suffirait d'employer la troisième méthode (humidité constante et température croissante) qui donnerait toute la série des hydrates d'un même sel, chacun étant caractérisé par un palier de poids. Les phénomènes de déshydratation et de décomposition étant lents ou très lents il est nécessaire, sous peine de laisser passer d'assez nombreux composés, d'employer plusieurs méthodes se complétant et se contrôlant mutuellement.

La troisième méthode demande à être employée avec des vitesses de chauffe assez faibles pour que la courbe des pertes de poids, en fonction de la température, présente des par-

ties ne s'écartant pas trop de paliers qui caractérisent les composés définis. Les simples changements de direction et points d'inflexion ne fournissent que des présomptions. La fusion partielle de la substance en expérience entraîne un ralentissement de la déshydratation qui peut aller jusqu'à produire l'apparence de palier (cadmium, manganèse).

L'emploi de la première méthode ou méthode de chauffe jusqu'à poids constant permet de reconnaître les composés stables et elle indique les conditions de leurs préparations. Elle est précise, mais lente ; il faut parfois des centaines d'heures pour atteindre la constance de poids. Pour les sulfates alcalino-terreux, en particulier, la limite paraît dépendre de la température et l'on n'atteint le composé défini qu'en élevant notablement la température.

Les réactions de déshydratation et les réactions de décomposition en gaz sulfureux et sulfates ne se déclanchent, à température constante, qu'avec des retards parfois très importants. La seconde méthode permet, en utilisant convenablement ces retards, de caractériser, par des paliers ou des changements de direction très nets, des composés qui se détruisent plus ou moins rapidement si on les maintient dans les mêmes conditions d'humidité et de température (tétrahydrate du Ni, dihydrates de Zn, Mn, Co, — anhydres du Sr et du Mg).

Dans quelques cas nous avons travaillé dans un courant d'air sec pour que la déshydratation se fasse plus rapidement ; le retard à la décomposition ne semble pas diminuer. Nous avons pu obtenir ainsi à un degré de pureté satisfaisante $S^2O^6Fe_2H^2O$ et $S^2O^6Ni_2H^2O$.

La déshydratation dans le vide sulfurique et dans le vide phosphorique nous a fourni quelques recoupements intéressants (dithionates dihydratés de Mg, Zn, Mn, Fe, Co).

On a pu montrer, d'une manière indirecte, par l'analyse des produits partiellement décomposés, l'existence de deux hydrates particulièrement instables ; pour le cuivre il s'agit

certainement de $S^2O^6Cu2H^2O$, le composé de l'aluminium est probablement $(S^2O^6)^3Al^26H^2O$.

L'analyse thermique de mélanges de sels et d'eau a été employée pour reconnaître et préciser les conditions de formation d'hydrates plus riches en eau que ceux obtenus par cristallisation à la température ordinaire; on les a ensuite

TABLEAU I

	Dithionates													Sulfates	
	18	12	8	7	6	5	4	3	2	1	2/3	1/2	0	1	0
Na					?				2				0		0
Li									2				0		0
NH^4										1		1/2	0		0
Ca							4						0		0
Sr							4								0
Ba							?		2				0		0
Pb							4								0
Mg					6			3	2						0
Mn					6			3							0
Fe				7	6		4							1	0
Co			8		6		4								0
Ni					6										0
Cu						5	4								0
Zn					6										0
Cd					6										0
Al	18	12													

isolés. Ils correspondent aux formules : $S^2O^6Na^26H^2O$, $S^2O^6Li^24H^2O$; $S^2O^6Ba4H^2O$; $S^2O^6Cu6H^2O$. Dans le cas du baryum on a déterminé les courbes de solubilité.

Au tableau I figurent les dithionates anhydres et hydratés reconnus avant notre travail, ainsi que les produits obtenus par décomposition pyrogénée.

Tableau II

	Dithionates												Sulfates		
	18	12	8	7	6	5	4	3	2	1	2/3	1/2	0	8/3	1	0
Na					6				2				0			0
Li							*4*		2				0			0
NH^4											*2/3*		0			0
Ca							4			*1*			0			0
Sr							4			*1*			*0*			0
Ba							4		2				0			0
Pb							4			*1*						0
Mg					6		*4*		2				*0*		*1*	0
Mn					6		*4*		*2*						*1*	0
Fe				7	6		4		*2*						1	0
Co			8		6		4		*2*						*1*	0
Ni					6		*4*		2						*1*	0
Cu					*6*		4		*2*						*1*	0
Zn					6		*4*		*2*						*1*	0
Cd					6		*4*		*2*					*8/3*	*1*	0
Al	18	12			?											0

Le tableau II résulte de notre étude. Il renferme comme dithionates 49 espèces chimiques dont 21, celles qui sont soulignées, sont nouvelles.

Les deux composés $S^2O^6Na^26H^2O$ et $S^2O^6Ba4H^2O$ représentés, sur le tableau I, par des points d'interrogation avaient été signalés anciennement, mais n'apparaissaient pas sur les courbes de solubilité déterminées récemment. Nous avons prouvé l'existence de ces corps et précisé leurs conditions de formation.

Par contre, nous n'avons pu obtenir le seul pentahydrate, $S^2O^6Cu5H^2O$, ni les deux seuls trihydrates, $S^2O^6Mg3H^2O$ et $S^2O^6Mn3H^2O$ qui avaient été signalés. Nous ne croyons pas à l'existence de ces corps ; il en est de même des composés $S^2O^6(NH^4)^2H^2O$ et $S^2O^6(NH^4)^21/2H^2O$.

La décomposition facile des dithionates en gaz sulfureux et sulfates est bien connue ; dans un seul cas, celui du dithionate ferreux, on avait obtenu le sulfate sous forme hydratée. Nous avons montré, qu'en opérant à température pas trop élevée, on obtenait les sulfates monohydratés pour toute la série : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Dans le cas du cadmium nous avons obtenu, dans des conditions un peu spéciales, un mélange de sulfates hydratés, très probablement SO^4CdH^2O et $SO^4Cd8/3H^2O$.

La décomposition des dithionates est facilitée lorsque la substance subit, au cours de l'expérience, une fusion partielle.

Les dithionates de sodium et de lithium se rapprochent par les dihydrates et les anhydres. Ils s'éloignent par les hydrates riches, tétrahydrate pour le lithium, hexahydrate pour le sodium. Le lithium est à rapprocher du baryum comme donnant les mêmes hydrates.

L'ammonium donnant un composé $S^2O^6(NH^4)^22/3H^2O$ se classe tout à fait à part.

Le calcium, le strontium, le baryum et le plomb se rap-

prochent par leurs tétrahydrates; le baryum possède un dihydrate les autres des monohydrates. Le dithionate de calcium anhydre, comme ceux de sodium et d'ammonium, résiste remarquablement bien à la décomposition. L'anhydre du strontium n'a été obtenu que grâce aux retards à la décomposition. Le tétrahydrate du dithionate de plomb se décompose avec une remarquable facilité ; dès 45° on aboutit au sulfate ; en profitant des retards on a pu obtenir le dithionate monohydraté, il n'a pas été possible d'obtenir l'anhydre.

Les hydrates des dithionates des métaux de la série magnésienne :

Mg — Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn — Cd

fonctionnant comme bivalents, présentent une remarquable régularité, il existe pour chaque métal un hexahydrate, un tétrahydrate et un dihydrate. Seuls les dihydrates du magnésium et du cadmium ont été obtenus dans des conditions où ils étaient stables; celui du magnésium l'est encore à 90°. Outre ces composés il existe un heptahydrate pour le fer et un octohydrate pour le cuivre. Pour le magnésium seulement on a pu caractériser un dithionate anhydre non stable.

En examinant le tableau II dans son ensemble on est frappé par la fréquence des hydrates renfermant un nombre pair de molécules d'eau, 37, la rareté des hydrates impairs, 4, l'absence de pentahydrates et de trihydrates.

Le cas de l'ammonium mis à part le nombre des molécules d'eau est toujours entier que l'on rapporte l'hydratation, soit à la formule usuelle du sel anhydre comme dans le tableau, soit à un atome métallique soit à un groupe S^2O^6. Dans le dernier cas on remarquera que les hydrates riches de l'aluminium deviennent, l'un un hexahydrate, l'autre un tétrahydrate. De toute manière les hydrates pairs restent très fréquents.

Il est remarquable qu'il existe un dithionate tétrahydraté pour chacun des douze métaux bivalents étudiés.

Laboratoire de Chimie Générale
de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. Gay Lussac (L.) et Welter (J.). — *Annales de Chimie et de Physique* (2), t. **10**, 1819, p. 312.
2. Heeren (F.). — *Annalen der Physik und Chemie von Poggendorf*, t. **7**, 1826, pp. 55 et 171.
3. Rammelsberg (C. F.). — *Annalen der Physik und Chemie von Poggendorf*, t. **59**, 1843, p. 472.
4. Rammelsberg (C. F.). — *Annalen der Physik und Chemie von Poggendorf*, t. **128**, 1866, p. 320.
5. Rammelsberg (C. F.). — *Handbuch der krystallographischen und physikalischen Chemie*, Leipzig, t. **1**, 1881, p. 488.
6. Topsöe (H.). — *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien* (2), t. **66**, 1872, p. 22.
7. Topsöe (H.). — *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien* (2), t. **69**, 1877, p. 277.
8. Klüss (K.). — *Liebigs Annalen der Chemie*, t. **246**, 1888, p. 179.
9. Baat (W. C. de). — Bijdrage tot de kennis von het dithionzuur en eenige zijner zouten, *Thèse*, Leiden, 1923.
10. Ishikawa (F.) et Kimura (G.). — *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Japan*, t. **5**, 1926, p. 1.
11. Tammann (G.) et Boehme (E.). — *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, t. **204**, 1932, p. 143.
12. Guichard (M.). — *Bulletin de la Société Chimique*, t. **33**, 1923, p. 258.
13. Ashley (R. H.). — *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, t. **51**, 1906, 116.
14. Kraut (K.). — *Liebigs Annalen der Chemie*, t. **118**, 1861, p. 97.
15. Cornec (E.) et Spack (A.). — *Bulletin de la Société Chimique* (4e série), t. **45**, 1929, p. 695.
16. Pape (C.). — *Annalen der Physik und Chemie von Poggendorf*, t. **125**, 1863, p. 558.
17. Marignac (C. de). — *Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, t. **14**, 1855, p. 227.
18. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8e Auflage, Berlin, 1931, fasc. **29**, p. 183.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les équilibres entre l'eau et les sulfates de calcium.

VU ET APPROUVÉ :
Strasbourg, le 21 Juillet 1933.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. ROTHÉ.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Strasbourg, le 22 Juillet 1933.
Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
E. ROTHÉ.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.